

Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Daniel Kraft
aus Gießen

Tag der Einreichung: 17.03.2004
Tag der mündlichen Prüfung: 14.05.2004

Darmstadt, 2004

D17

*Mache die Dinge so einfach wie
möglich - aber nicht einfacher.*

Albert Einstein

Dekan: Prof. Dr. H. Fueß
Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann
Korreferent: Prof. Dr. H. von Seggern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	Grundlagen	3
2	Halbleitergrenzflächen	5
2.1	Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen	5
2.1.1	Bandverbiegung und Barrieren	5
2.1.2	Oberflächen- und Grenzflächenpotenziale	8
2.2	Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung	9
2.2.1	Die Elektronenaffinitätsregel	9
2.2.2	Fermi-level-pinning	13
2.2.3	Weitere Modelle	14
2.2.4	Reale Grenzflächen	19
2.3	Der Stromtransport über die Grenzfläche	20
2.3.1	Transportmechanismen	20
2.3.2	Schottky-Kontakt	25
2.3.3	Ohm'scher Kontakt	26
3	Grundlagen der Photovoltaik	29
3.1	Funktionsweise und Kenngrößen einer Solarzelle	29
3.2	Stand der Photovoltaik	33
3.2.1	Solarzellen auf Silizium-Basis	34
3.2.2	Dünnschichtsolarzellen	35
4	Die polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzelle	37
4.1	Aufbau der CdTe-Solarzelle	38
4.1.1	TCO-Frontkontakt und CdS-Fensterschicht	39
4.1.2	CdTe-Absorberschicht	41
4.1.3	Bandenergiediagramm	41
4.2	Der Rückkontakt - Stand von Wissenschaft und Technik	42
4.2.1	Materialien mit großer Austrittsarbeit	43
4.2.2	Erzeugung einer p^+ -Schicht	45
	Experimentelles	49
5	Präparation und Analyse	51
5.1	Integration von Probenpräparation und Oberflächenanalyse	51
5.2	Probenpräparation	53

5.2.1	Substratpräparation	54
5.2.2	Nasschemisches Ätzen	57
5.2.3	Schichtdeposition im Vakuum	60
5.3	Experimentelle Grundlagen	65
5.3.1	Photoelektronenspektroskopie	65
5.3.2	Rasterkraftmikroskopie	75
5.3.3	Sonstige Methoden	75
Diskussion der Ergebnisse		79
6	Die CdTe/Te- Grenzfläche	81
6.1	Der nasschemische Ätzprozess	81
6.1.1	Struktur der geätzten CdTe-Oberfläche	82
6.1.2	Elektronische Eigenschaften geätzter CdTe-Oberflächen	97
6.2	Thermisches Aufdampfen von Te	103
6.2.1	Elektronische Eigenschaften	103
6.3	Abschließende Bewertung	109
7	Metalle auf CdTe	111
7.1	Die Reaktivität von Halbleiter/Metall-Grenzflächen	111
7.1.1	Thermodynamische Abschätzung	112
7.1.2	Einfluss der Adsorptionsenergie	113
7.2	Elektronische Eigenschaften unterschiedlicher CdTe-Oberflächen	114
7.3	Abscheidung ausgesuchter Metalle bei Raumtemperatur	116
7.3.1	CdTe/Cd	116
7.3.2	CdTe/Au	121
7.3.3	CdTe/W	130
7.3.4	CdTe/V	133
7.3.5	Zusammenstellung und Bewertung der Ergebnisse für alle untersuchten CdTe/Metall- Kontakte	137
7.4	Abscheidung ausgesuchter Metalle bei hoher Substrattemperatur	140
7.4.1	Der CdTe/VTe ₂ -Kontakt	140
7.4.2	Der Ta/Ta _x Te _y /CdTe-Kontakt	144
7.4.3	Abschließende Bewertung	147
8	Zwischenschichten	149
8.1	Die Heterogrenzfläche CdTe/Sb ₂ Te ₃	149
8.2	Sb ₂ Te ₃ /Metall- Kontakte	153
8.2.1	Die Sb ₂ Te ₃ /V-Grenzfläche	154
8.2.2	Die Sb ₂ Te ₃ /Mo-Grenzfläche	163
8.3	Thermische und chemische Stabilität von Sb ₂ Te ₃	164
8.3.1	Tempern von CdTe/Sb ₂ Te ₃ -Kontakten	165
8.3.2	Tempern von CdTe/Sb ₂ Te ₃ /V-Kontakten	167
8.4	Abschließende Bewertung der Sb ₂ Te ₃ -Zwischenschicht	171
8.5	Die Heterogrenzfläche CdTe/ZnTe	171
8.6	ZnTe/Metall- Kontakte	176
8.7	Abschließende Diskussion zur ZnTe-Zwischenschicht	182

9	Weitere Kontakte	187
9.1	Übergangsmetalldichalkogenide	187
9.1.1	Die Grenzfläche NbSe ₂ /CdTe	188
9.1.2	Die Grenzfläche NbSe ₂ /Cd	196
9.2	Oxide	203
9.2.1	Die Grenzfläche CdTe/V ₂ O ₅	203
9.2.2	Die Grenzfläche CdTe/LiCoO ₂	209
9.3	Abschließende Bewertung	211
10	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	213
11	Anhang	223
11.1	Weitere CdTe/Metall-Grenzflächen	223
11.1.1	CdTe/Pt	223
11.1.2	CdTe/Cu	224
11.1.3	CdTe/Ti	225
11.1.4	CdTe/Sb	226
11.2	Metallabscheidung bei hohen Temperaturen	227
11.2.1	CdTe/V: „200°C-Abscheidung“	227
11.3	Die ZnTe-Zwischenschicht	228
11.3.1	Die Heterogrenzfläche ZnTe/CdTe	228
11.4	Oxidverbindungen	230
11.4.1	Die Grenzfläche V ₂ O ₅ /CdTe	230
11.4.2	Die Grenzfläche LiCoO ₂ /CdTe, T _S = RT	231
11.4.3	Die Grenzfläche CdTe/LiCoO ₂ , T _S = 200°C	231
11.5	Übergangsmetalldichalkogenide	232
11.5.1	Die Grenzfläche VSe ₂ /CdTe	232
11.5.2	Die Grenzfläche TiSe ₂ /CdTe	234
	Literaturverzeichnis	I
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	XV
	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	XXIII
	Danksagungen	XXIX
	Lebenslauf	XXXI
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	XXXIII

Kapitel 1

Einleitung

Die polykristalline CdTe-Dünnschichttechnologie ist infolge des enormen Kostenreduktionspotenzials auf dem Sprung zur ökonomischen Konkurrenzfähigkeit. Die dazu notwendige Weiterentwicklung mit dem Ziel erhöhter Energiewirkungsgrade einerseits und robusterer, billigerer Zellentechnologie andererseits setzt ein besseres wissenschaftliches Verständnis für die bisher weitgehend empirisch-phänomenologisch entwickelten Präparationsverfahren voraus. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend kann dann im Folgeschritt eine zielgerichtete Modifizierung der Solarzelle erfolgen.

Da der Energiewirkungsgrad insbesondere von einer Vielzahl unterschiedlicher Grenzflächenphänomene und Inhomogenitätseffekte beeinflusst wird, stellt deren systematische Analyse das Ziel eines derzeit im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt laufenden Forschungsvorhabens dar. Der Einsatz oberflächenempfindlicher Methoden erlaubt dabei die Untersuchung auf mikroskopischer Ebene.

Für die Funktionsweise der CdTe-Solarzelle ist die Herstellung stabiler Rückkontakte, die den verlustfreien Stromtransport gewährleisten, von essenzieller Bedeutung. Grundvoraussetzung dafür ist die Realisierung Ohm'scher Kontakte, was im Fall des CdTe nicht unproblematisch ist, da sich hier in der Regel sperrende Strom-Spannungs-Charakteristiken ergeben.

Bisher ist die Herstellung guter Rückkontakte lediglich ansatzweise unter Verwendung eines nasschemischen Ätzprozesses vor der eigentlichen Metallabscheidung gelungen. Jedoch sind die Auswirkungen dieses Produktionsschrittes auf die Grenzflächeneigenschaften nur teilweise aufgeklärt. Daher werden in dieser Arbeit zunächst die elektronischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung, die Morphologie und die Struktur solcher nasschemisch behandelter CdTe-Absorberschichten beschrieben und in ihrer Bedeutung für die Rückkontaktbildung diskutiert. Zwar stellt die Untersuchung des nasschemischen Ätzprozesses eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit dar, es soll aber darüber hinaus ein umfassender Überblick über die Eigenschaften aller technologisch relevanten Grenzflächen am Rückkontakt, welche sich auf der Basis der etablierten Produktionsfolge der Firma ANTEC ergeben, erarbeitet werden. So ist beispielsweise die Bedeutung der Sb_2Te_3 -Zwischenschicht für die Solarzelle nach wie vor nur in unzureichender Weise aufgeklärt. Zur Erfassung der elektronischen Eigenschaften ist es erforderlich, die verschiedenen Bandanpassungen in Verbindung mit den resultierenden Barrierenhöhen und Kontaktpotenzialen zu bestimmen. Aufgrund der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Grenzflächenchemie gilt es zudem, auftretende chemische Reaktionen und Interdiffusionsprozesse zu berücksichtigen, zumal diese Vorgänge auch maßgeblichen Einfluss auf die Alterungsbeständigkeit der Solarzelle haben können. Neben der sequenziellen Analyse von Rück-

kontakten, die nach dem derzeitigen technologischen Stand hergestellt werden, sind zum Vergleich sowie zur Definition von Referenzen ergänzende Modellexperimente mit in-situ präparierten CdTe-Schichten oder einkristallinen Proben notwendig. Des Weiteren lassen sich aus der systematischen Untersuchung unterschiedlicher CdTe/Metall-Grenzflächen fundamentale Abhängigkeiten bei der Rückkontaktbildung ableiten.

Langfristig erscheint es aus technologischen Aspekten wünschenswert, den nasschemischen Ätzprozess, der eine Unterbrechung der kontinuierlichen Vakuumlinie erfordert, durch alternative Rückkontakte zu ersetzen. Ziel ist dabei die Herstellung verlustarmer und stabiler Kontakte durch möglichst einfache, kostengünstige Prozesse, welche mit der etablierten Fertigungstechnologie kompatibel sind. Die diesbezüglich denkbaren unterschiedlichen Strategien werden im Rahmen erster Vorexperimente vorgestellt und diskutiert.

Diese Arbeit ist in ihrer Ausrichtung zwischen wissenschaftlicher Grundlagenforschung und technologischer Anwendung angesiedelt. Die resultierenden Erkenntnisse sollen Perspektiven für die Weiterentwicklung der CdTe-Solarzelle aufzeigen und somit langfristig die Herstellung ökonomisch konkurrenzfähiger Module ermöglichen.

Grundlagen

Kapitel 2

Halbleitergrenzflächen

Der immense Erfolg elektronischer Bauteile auf Halbleiterbasis in den letzten Jahrzehnten und wohl auch in Zukunft basiert vor allem auf dem ständigen Bestreben nach Leistungssteigerung und Kostenreduktion. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch u.a. ein umfassendes Verständnis für die elektronischen Eigenschaften der Halbleitergrenzflächen, da diese die Funktion des Bauelementes maßgeblich bestimmen. In vielen Fällen ist bei der Kombination gitterfehlangepasster und/oder kristallin oder chemisch unterschiedlicher Materialien die Phasengrenze komplex strukturiert, um die gewünschten Eigenschaften realisieren zu können. Eine gezielte Modifikation („Grenzflächen-Engineering“) eröffnet somit ungeahnte Perspektiven.

In diesem Kapitel sollen zunächst in Abschnitt 2.1 die für ein Verständnis der Kontaktbildung erforderlichen halbleiterphysikalischen Grundlagen erläutert werden, da die zentrale Aufgabe der Arbeit darin bestand, die Eigenschaften von CdTe-Grenzflächen im Kontakt mit verschiedensten Materialien zu untersuchen. Im Anschluss werden in Abschnitt 2.2 die wichtigsten in der Literatur diskutierten Modelle zur Bandanpassung an Halbleiter/Metall-Grenzflächen vorgestellt und miteinander verglichen. Technologisch entscheidend für die Beurteilung einer Halbleitergrenzfläche ist letztendlich der Stromtransport über diese. Die sich aus der Kontaktbildung ergebende „Barrierrhöhe“ sowie die spezifischen Eigenschaften des Halbleiters bestimmen wie der Stromtransport über die Grenzfläche stattfindet, also welche der möglichen Transportprozesse dominierend ist. Aus diesem Grund erfolgt in Abschnitt 2.3 eine kurze Einführung der möglichen Transportmechanismen am Beispiel des Halbleiter/Metall-Kontaktes. Die Eigenschaften von Halbleitern und Halbleiterbauelementen werden an dieser Stelle nicht explizit beschrieben; es findet sich in zahlreichen Lehr- und Fachbüchern ein umfassender Überblick zu dieser Thematik [1–6].

2.1 Kontaktbildung an Halbleitergrenzflächen

2.1.1 Bandverbiegung und Barrieren

Werden zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit kontaktiert, fließen so lange Elektronen vom einen ins andere Material bis im Zustand des thermischen Gleichgewichts ein Angleichen der vormals verschiedenen Fermi-niveaus stattgefunden hat. Bei Halbleitern entstehen infolgedessen sogenannte „Anreicherungs-“ bzw. „Verarmungs-randschichten“. Aus Gleichung 2.1 geht hervor, dass mit dem Auftreten einer Raumladung immer die Entstehung eines elektrostatischen Potenzials verbunden ist.

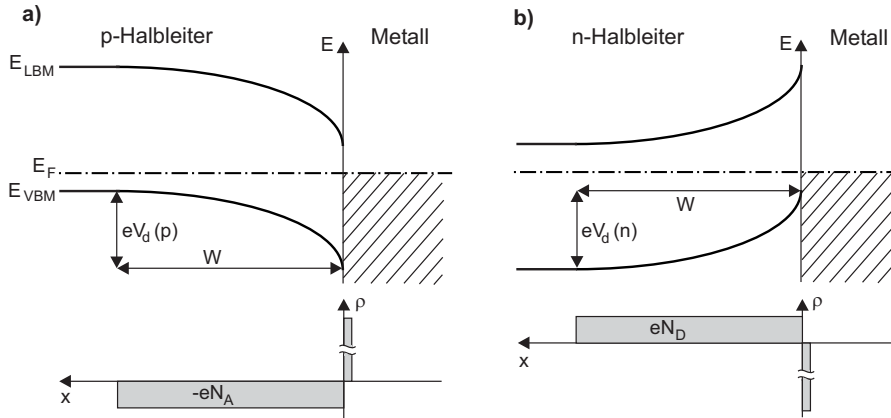


Abbildung 2.1: Veranschaulichung wichtiger Kenngrößen zur Beschreibung eines p-Halbleiter/Metall- **(a)** bzw. eines n-Halbleiter/Metall-Kontaktes **(b)**. Dabei steht E_F für die energetische Lage des Fermi-niveaus, E_{LBM} für die des Leitungsbandminimums sowie E_{VBM} für die des Valenzbandmaximums. W ist die Breite der Raumladungszone und V_d die Diffusionsspannung. Ebenfalls dargestellt sind die durch den Ladungsausgleich verursachten Verarmungs- bzw. Anreicherungsrandschichten. Hierbei stehen $-eN_A$ und eN_D für die Konzentrationen ortsfester, ionisierter Dotieratome (Akzeptoren bzw. Donatoren). ρ ist die Ladungsdichte.

$$\Delta\varphi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

Diese Gleichung ist auch als „Poisson-Gleichung“ bekannt. Dabei ist Δ der Laplace-Operator, $\rho(x)$ die Ladungsdichte, ε die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. $\varphi(x)$ beschreibt das elektrostatische Potenzial. Unter Verwendung der „Schottky-Näherung“ („depletion approximation“), wo angenommen wird, dass die Dotieratome leicht ionisierbar sind und deswegen $\rho(x) = konst = q \cdot N_{D,A}$ ist, ergibt sich ein parabolischer Potenzialverlauf („Bandverbiegung“). Die Elektronenkonzentration ist bestimmt durch den Abstand des Fermi-niveaus E_F vom Leitungsbandminimum E_{LBM} , für die Löcherkonzentration dagegen ist der Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum E_{VBM} ausschlaggebend. Der Maximalwert der Bandverbiegung wird als „Diffusionsspannung“ V_d bezeichnet und kann durch zweimaliges Integrieren der mittels der Schottky-Näherung vereinfachten Poisson-Gleichung bestimmt werden:

$$V_d = \frac{q \cdot N_D \cdot W^2}{2 \cdot \varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.2)$$

q steht für die Elementarladung. Umgeformt hängt die Breite der Raumladungszone W von der Diffusionsspannung V_d sowie der Dotierkonzentration N_D ab:

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon\varepsilon_0 \cdot V_d}{q \cdot N_D}} \quad (2.3)$$

Eine Veranschaulichung der unterschiedlichen Kenngrößen findet sich in Abbildung 2.1. Die Ausdehnung der Raumladungszone erreicht typischerweise Werte im Bereich von 100-10000 Å. Für das gesamte System muss die Ladungsneutralität gewahrt bleiben. Daher existiert zur Ladung in der Raumladungszone eine entsprechende Gegenladung, die entweder an der Oberfläche oder auf der anderen Seite der Grenzfläche zu erwarten ist. Die

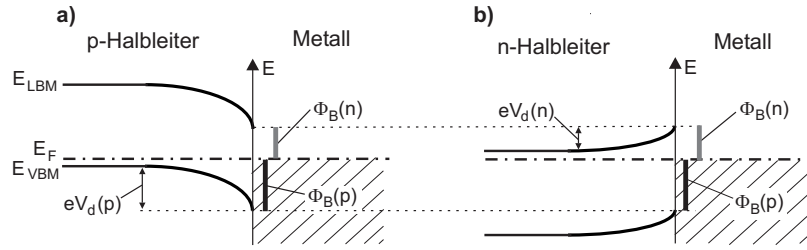


Abbildung 2.2: Bandanpassung für eine p-Halbleiter/Metall- (a) bzw. eine n-Halbleiter/Metall-Grenzfläche (b) mit den resultierenden Barrieren $\Phi_B(n/p)$ und Bandverbiegungen $eV_d(p/n)$.

Gegenladung kann durch unterschiedliche Kontaktphasen wie z.B. Metalle, Halbleiter, Elektrolyte, Festladungen in einem Isolator oder auch Oberflächenzustände aufgebracht werden, wobei diese sowohl positive als auch negative Ladungen aufnehmen können. Je nach Kontaktphase treten jedoch unterschiedliche Ladungsverteilungen auf. Beim Metall beispielsweise sind die Ladungen auf den grenznahen Bereich ($\approx 1 \text{ \AA}$) beschränkt, während bei Oberflächenzuständen die Gegenladung unmittelbar an der Oberfläche lokalisiert ist. Die durch den Ladungsausgleich verursachten Verarmungs- und Anreicherungsrandschichten für ein Metall im Kontakt mit einem p- bzw. n-Halbleiter sind ebenfalls in Abbildung 2.1 illustriert.

In Abbildung 2.2 sind die resultierenden „Bandanpassungen“ (engl. band lineup) unterschiedlicher Halbleiter/Metall-Kontakte gezeigt. Deren Bestimmung und Vorhersagbarkeit stellen wichtige Forschungsschwerpunkte bei der Untersuchung von Halbleitergrenzflächen dar. Die Bandanpassung beschreibt die Anordnung der Bänder an einer Grenzfläche relativ zueinander. Essenzielle Kenngrößen sind dabei die Barrierenhöhen $\Phi_B(n/p)$. Als Barrieren wird der Abstand der Bandkanten zum Fermi-niveau an der Grenzfläche bezeichnet. Sie sind unabhängig von der Dotierung und somit auch von der Größe und Richtung auftretender Bandverbiegungen $eV_d(p/n)$. Die Barrierenhöhe ist charakteristisch für eine bestimmte Kombination unterschiedlicher Materialien, weshalb bei Homokontakten keine Barrieren existieren. Im Falle des in Abbildung 2.2 gezeigten Halbleiter/Metall-Kontaktes werden die Barrieren im allgemeinen als „Schottky-Barrieren“ bezeichnet. Die Barrierenhöhe beeinflusst in erheblichem Maße den Ladungsträgertransport über die Grenzfläche (siehe Abschnitt 2.3).

Die jeweiligen Bandanpassungen für verschiedene Halbleiter-Heterokontakte mit den entsprechenden Randschichten sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Bei der im rechten Teil veranschaulichten Kontaktbildung führt der Ladungsaustausch zu einer Anreicherungsschicht im p-Halbleiter, in welchem demzufolge aufgrund der Annäherung des Valenzbandes an das Fermi-niveau eine erhöhte Löcherkonzentration vorliegt. Bei Halbleiter-Heterokontakten werden in der Regel anstelle der Barrierenhöhen die Sprünge im Verlauf der Bänder angegeben. Diese werden als „Leitungsband“- bzw. „Valenzband-Diskontinuität“ (auch „-offset“) bezeichnet und mit ΔE_{LB} und ΔE_{VB} gekennzeichnet. Die Offsets sind ebenfalls unabhängig von der Dotierung. Für den Stromtransport über die Grenzfläche sind die Banddiskontinuitäten deshalb so wichtig, weil durch sie die Lage des Fermi-niveaus im Grenzflächenbereich mitbestimmt wird.

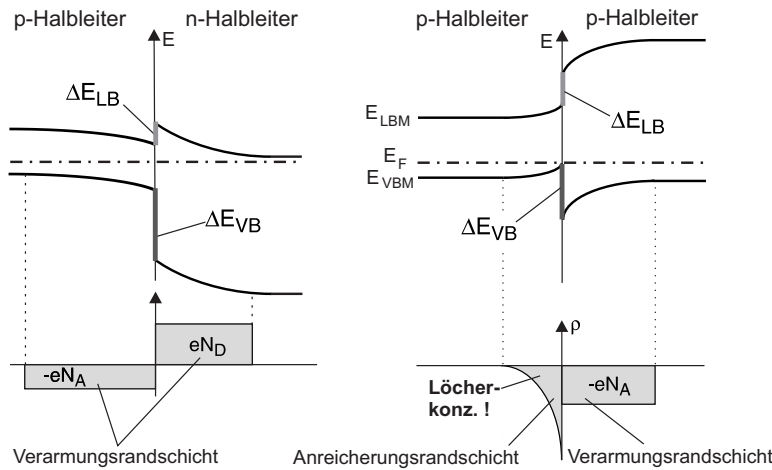


Abbildung 2.3: Bandanpassungen unterschiedlicher Halbleiter-Heterokontakte mit den resultierenden Leitungsband- und Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_{LB} und ΔE_{VB} . Zudem sind die durch den Ladungsausgleich verursachten Verarmungs- bzw. Anreicherungsrandschichten dargestellt.

2.1.2 Oberflächen- und Grenzflächenpotenziale

Der Abstand zwischen dem Vakuum- und dem Fermi-niveau ist sowohl beim Metall als auch beim Halbleiter durch die Austrittsarbeit Φ definiert. Während dies für Metalle abgesehen von der Orientierungsabhängigkeit eine Materialkonstante darstellt, ist in Halbleitern aufgrund der Verschiebbarkeit des Fermi-niveaus E_F in der Bandlücke (Dotierung, Bandverbiegung usw.) keine Aussage bezüglich des Abstands der Bandkanten zum Vakuumniveau E_{vak} möglich. Dazu werden zusätzliche Größen benötigt: Als Ionisierungsenergie I bezeichnet man den Abstand zwischen der Valenzbandoberkante E_{VBM} und dem Vakuumniveau; die Elektronenaffinität χ kennzeichnet den Abstand zwischen der Leitungsbandunterkante E_{LBM} und dem Vakuumniveau. Beim Metall sind I , Φ und χ identisch. In Abbildung 2.4(a) sind diese Kenngrößen für einen Halbleiter dargestellt. Die elektronischen Eigenschaften im Inneren eines Halbleiters unterscheiden sich oftmals erheblich von denen an der Oberfläche. So bilden sich bei vielen Halbleitermaterialien an der Oberfläche Bandverbiegungen aus, welche z.B. infolge „elektronischer Oberflächenzustände“ auftreten können. Durch die damit verbundene Verschiebung des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten und dem Vakuumniveau ändert sich auch die Austrittsarbeit des Halbleiters, dessen Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie bleiben allerdings konstant.

Beim Kontakt unterschiedlicher Materialien fließen die Elektronen vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zu dem mit der größeren Austrittsarbeit bis sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermi-niveaus angeglichen haben. Dabei können sich an der Grenzfläche sogenannte „Dipolschichten“ ausbilden, welche in der Regel auf „Grenzflächenzustände“ zurückzuführen sind. Eine mögliche Ursache solcher Zustände ist die Defektbildung im Grenzflächenbereich als Folge unterschiedlicher Gitterkonstanten der Kontaktmaterialien. Das „Dipolpotenzial“ δ kompensiert in diesem Fall (teilweise) das „Kontaktpotenzial“, welches sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten ergibt. Die Ausbildung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche mit Dipolpotenzial δ ist in Abbildung 2.4(b) gezeigt. Um die Größe des Dipols an einer solchen Grenzfläche bestimmen zu können, muss die Bandanpassung bekannt sein. Aus dieser und dem Abstand der Bandkanten zum Vaku-

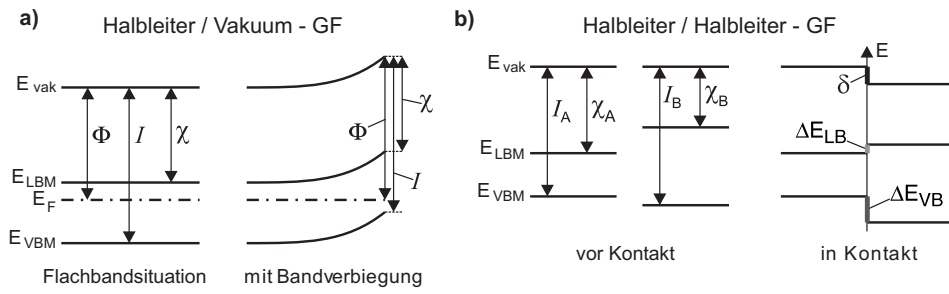


Abbildung 2.4: (a) Vakuumniveau E_{vak} , Austrittsarbeit Φ , Ionisierungsenergie I und Elektronenaffinität χ für einen Halbleiter in Flachbandsituation bzw. mit einer Bandverbiegung an der Oberfläche. (b) Ausbildung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche mit Dipolsprung δ im Vakuumniveau.

umniveau ergibt sich dann das Dipolpotenzial an der Grenzfläche. Weitere Ausführungen bezüglich Ober- und Grenzflächenpotenzialen finden sich in Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3.

2.2 Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung

Eines der Hauptforschungsziele an Halbleitergrenzflächen behandelt die Vorhersagbarkeit der Bandanpassung, denn nur ein umfassendes Verständnis für die einzelnen Einflussgrößen erlaubt die systematische Modifizierung der Grenzfläche. Bisher wurden in der Literatur zahlreiche Modellansätze zur Beschreibung der Bandanpassung diskutiert, von denen die wichtigsten im Folgenden vorgestellt werden sollen.

2.2.1 Die Elektronenaffinitätsregel

Die gleichrichtenden Eigenschaften von Halbleiter/Metall-Kontakten wurden von Ferdinand Braun im Jahre 1874 erstmals beobachtet [7]. Im Jahr 1939 folgte dann die erste Erklärung für die Entstehung der Barriere und deren Größe von Walter Schottky [8], dessen Modell heute als „Schottky-Modell“ bezeichnet wird. Mit der zunehmenden Bedeutung von elektronischen Bauelementen auf Halbleiterbasis (Transistor, Diode etc.) stieg auch das Forschungsinteresse an Halbleiter-Heterogrenzflächen. Anderson stellte schließlich 1962 das erste Modell zur Vorhersage der Bandanpassung an Halbleiter-Heterogrenzflächen vor [9]. Sowohl das Schottky-Modell als auch das sogenannte „Anderson-Modell“ beruhen auf derselben zentralen Annahme: Die Bandanpassung wird durch die Angleichung der Vakuumniveaus der beiden Kontaktmaterialien definiert („Elektronenaffinitätsregel“). Dies stellt zugleich eine einfache Regel zur Vorhersage der Bandanpassung dar.

Das Schottky-Modell

Die Grundlage des Schottky-Modells ist, wie bereits zuvor erwähnt, die Elektronenaffinitätsregel. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch die Situation bei der Kontaktbildung eines Metalls mit einem p-Halbleiter nach dem Schottky-Modell veranschaulicht. Für die Barrierenhöhen gilt dabei unabhängig von der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke und somit unabhängig von seiner Dotierung:

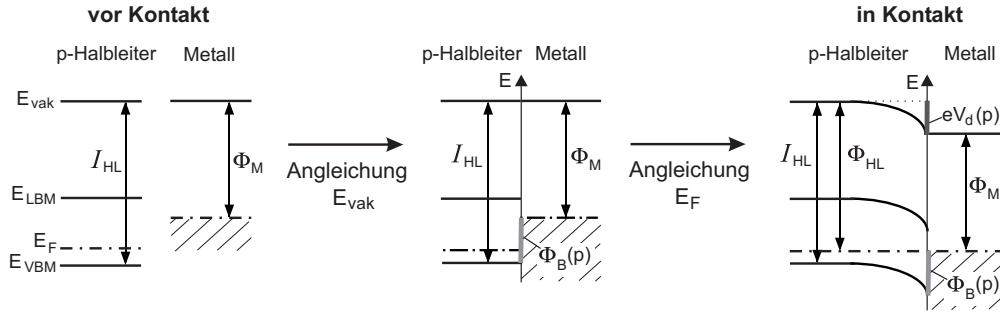


Abbildung 2.5: Bandanpassung nach dem Schottky-Modell. Aus der Differenz der unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter Φ ergibt sich ein Kontaktpotenzial, welches gleich der Bandverbiegung eV_d ist. Die Barrierenhöhe für Löcher $\Phi_B(p)$ entspricht der Differenz der Ionisierungsenergien I , die Barriere für Elektronen $\Phi_B(n)$ (hier nicht veranschaulicht) der Differenz der Elektronenaffinitäten χ .

$$\begin{aligned}\Phi_B(n) &= \Phi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL} \\ \Phi_B(p) &= I_{HL} - \Phi_M = I_{HL} - I_M\end{aligned}\tag{2.4}$$

Setzt man nun in Gleichung 2.4 für das Metall $I_M = \chi_M = \Phi_M$ ein, so ergibt sich aus der Addition der beiden Gleichungen folgende Beziehung für die Barrierenhöhen an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche (siehe dazu auch Abbildung 2.2):

$$\Phi_B(n) + \Phi_B(p) = E_g\tag{2.5}$$

E_g entspricht der Bandlücke des Halbleiters.

Durch den Elektronenfluss über die Grenzfläche werden die Dotieratome im Grenzflächenbereich ionisiert und es bildet sich eine Bandverbiegung eV_d aus. Nach dem Schottky-Modell kann der Unterschied in der Austrittsarbeit durch diese Bandverbiegung vollständig kompensiert werden:

$$eV_d = |\Phi_M - \Phi_{HL}|\tag{2.6}$$

In Abschnitt 2.1.2 wurde bereits das Kontaktpotenzial als Differenz der Austrittsarbeiten definiert. Somit geht das Schottky-Modell davon aus, dass dieses Kontaktpotenzial gleich der sich einstellenden Bandverbiegung ist. In der Regel liegt das Fermi-niveau beim n-dotierten Halbleiter höher als das des Metalls, weshalb ein Elektronentransfer vom Halbleiter in das Metall stattfindet. Durch die resultierende positiv geladene Raumladungszone verbiegen sich die Bänder nach oben. Für einen p-Halbleiter im Kontakt mit einem Metall sind die Verhältnisse meist umgekehrt (siehe Abbildung 2.5). Allerdings ist in beiden Fällen die Zahl der Majoritätsladungsträger (Elektronen bei n-Dotierung; Löcher bei p-Dotierung) in der Raumladungszone vermindert, folglich existiert eine Verarmungsrandschicht.

Weist das Metall eine Austrittsarbeit Φ_M auf, die zwischen der Elektronenaffinität χ und der Ionisierungsenergie I des Halbleiters liegt, besteht gemäß Gleichung 2.4 ein linearer Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe und Φ_M (siehe Abbildung 2.6). Somit kann

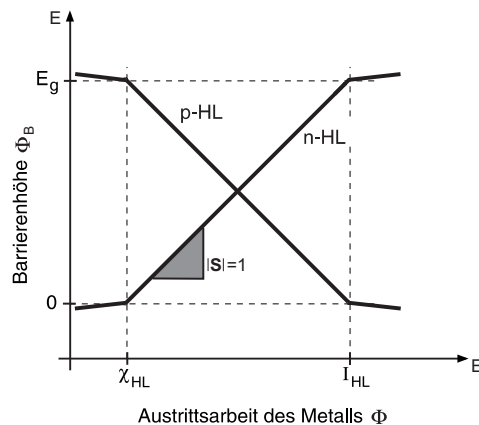


Abbildung 2.6: Verlauf der Barrierenhöhen für p- und n-Halbleiter nach der Vorhersage des Schottky-Modells. Die eingezeichnete Steigung S wird als „Grenzflächenindex“ bezeichnet und beschreibt den Verlauf der Barrierenhöhen. Im Rahmen des Schottky-Modells ist $S = \pm 1$.

die Barrierenhöhe an einem Halbleiter/Metall-Kontakt lediglich anhand der Austrittsarbeit des Metalls vorhergesagt werden. Ist Φ_M jedoch kleiner als die Elektronenaffinität bzw. größer als die Ionisierungsenergie des Halbleiters, dann ist die Barrierenhöhe nach dem Schottky-Modell im Wesentlichen durch die Größe der Bandlücke definiert. Dies ist auf die hohe Ladungsträgerkonzentration in den Bandkanten des Halbleiters nach dem Angleichen der Fermi-niveaus zurückzuführen, wodurch zusätzlich zur Bandverbiegung an der Grenzfläche ein Dipol entsteht. Die große Austrittsarbetsdifferenz wird dadurch zum einen durch die Bandverbiegung, deren Größe maximal der Bandlücke entsprechen kann, und zum anderen durch den an der Grenzfläche lokalisierten Ladungsdipol ausgeglichen.

In der Praxis hat sich aber gezeigt, dass die experimentell ermittelten Barrierenhöhen häufig von den mit Hilfe des Schottky-Modells errechneten Werten abweichen. Dies verdeutlicht den größten Nachteil des Schottky-Modells, da hierbei zur Vorhersage der Barrierenhöhe als reine Grenzflächeneigenschaft Größen wie die Austrittsarbeit bzw. die Elektronenaffinität verwendet werden, die sich einerseits aus einem Volumenterm (Energie eines Elektrons durch das periodische Potenzial des Kristallverbandes sowie der Wechselwirkung mit anderen Elektronen) und andererseits aus einem Oberflächenterm zusammensetzen. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass in der Regel die atomare Struktur und somit die Ladungsverteilung an reinen Oberflächen infolge von Relaxations- und Rekonstruktionsprozessen zur Energieverringern von der im Volumenmaterial abweicht. Bei der Ausbildung einer Grenzfläche ist nun davon auszugehen, dass sich die Atome anders anordnen, was wiederum eine Veränderung der Ladungsverteilung und somit auch der Oberflächenpotenziale (Φ , χ) zur Folge hat. Darüber hinaus sind Φ und χ abhängig von der jeweiligen Kristallorientierung. Im Rahmen des Schottky-Modells wird jedoch angenommen, dass sich die Austrittsarbeit bzw. die Elektronenaffinität bei der Kontaktbildung nicht verändern. Der Einfluss von Grenzflächenpotenzialen auf die Kontaktbildung wird in Abschnitt 2.2.2 näher erläutert. In der Literatur wird oft die für die Auftragung in Abbildung 2.6 verwendete Austrittsarbeit durch die von Pauling beschriebene Elektro-negativität ersetzt. Obwohl es sich dabei um eine Größe handelt, die direkt mit dem Elektronentransfer in chemischen Bindungen und somit auch an Grenzflächen korreliert ist, erweist sich diese Darstellung ebenfalls als nur bedingt geeignet. Grund hierfür ist die Tatsache, dass sich das Konzept der Elektronegativität streng genommen auf individuelle Atome bezieht. Des Weiteren stellt die Elektronegativität keine leicht messbare Größe dar. Trotz der eingeschränkten Vorhersagbarkeit von Barrierenhöhen nach dem Schottky-Modell findet dieses in der Praxis häufig für eine erste Abschätzung Verwendung.

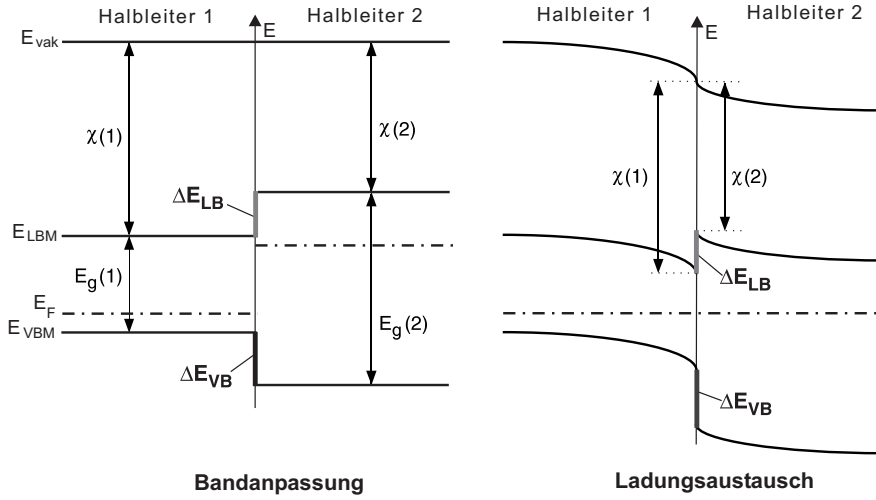


Abbildung 2.7: Bandanpassung für eine Halbleiter-Heterogrenzfläche nach dem Anderson-Modell (**links**). Kompletter Bandverlauf einer p/n-Heterogrenzfläche nach erfolgter Angleichung der Fermi-niveaus durch einen Ladungsaustausch über die Grenzfläche (**rechts**).

Das Anderson-Modell

Das Anderson-Modell dient zur Vorhersage der Barrierenhöhen an Halbleiter-Heterogrenzflächen und beruht analog zum Schottky-Modell auf der Elektronenaffinitätsregel. Dabei gilt:

$$\begin{aligned}\Delta E_{LB}(1, 2) &= \chi(1) - \chi(2) \\ \Delta E_{VB}(1, 2) &= I_P(2) - I_P(1)\end{aligned}\tag{2.7}$$

Diese Beziehungen können unmittelbar Abbildung 2.7 entnommen werden und entsprechen Gleichung 2.4, wenn die Bandlücke des Halbleiters 1 gleich null gesetzt wird. In diesem Fall entspricht die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} der Barrierenhöhe $\Phi_B(n)$ und ΔE_{VB} der Barrierenhöhe $\Phi_B(p)$.

Aus der Elektronenaffinitätsregel geht außerdem hervor, dass sich die Bandanpassungen zwischen Halbleiter-Heterogrenzflächen kommutativ und transitiv verhalten. Das Kommutativitätsprinzip wird ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned}\Delta E_{LB}(1, 2) + \Delta E_{LB}(2, 1) &= 0 \\ \Delta E_{VB}(1, 2) + \Delta E_{VB}(2, 1) &= 0\end{aligned}\tag{2.8}$$

und die Transitivität durch:

$$\begin{aligned}\Delta E_{LB}(1, 2) + \Delta E_{LB}(2, 3) &= \Delta E_{LB}(1, 3) \\ \Delta E_{VB}(1, 2) + \Delta E_{VB}(2, 3) &= \Delta E_{VB}(1, 3)\end{aligned}\tag{2.9}$$

Die Transitivitätsregel erlaubt ferner die Vorhersage der Bandanpassung zwischen zwei Halbleitern für den Fall, dass lediglich die Schottky-Barrierenhöhe für den Kontakt mit

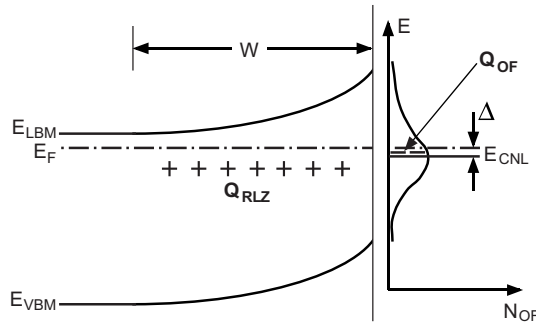


Abbildung 2.8: Bandverlauf eines n-dotierten Halbleiters mit Oberflächenzuständen. Q_{RLZ} ist die Ladung der ionisierten Dotieratome in der Raumladungszone, Q_{OF} die Ladung der Oberflächenzustände. N_{OF} steht für die Zustandsdichte an der Oberfläche, E_{CNL} für das Ladungsneutralitätsniveau und Δ für dessen Abstand zum Fermi-niveau.

demselben Metall bekannt ist, da sich die Barrieren an Halbleiter-Heterogrenzflächen prinzipiell nicht von denen an Halbleiter/Metall-Kontakten unterscheiden. In der Praxis können mittels Kommutativitäts- und Transitivitätsprinzip recht gute Vorhersagen erzielt werden, obwohl bei der Elektronenaffinitätsregel die Bildung von Grenzflächendipolen vernachlässigt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kommutativität und Transitivität im weiteren Sinne auf alle linearen Systeme (Barrierenhöhe hängt linear von einer Größe ab) übertragbar sind.

2.2.2 Fermi-level-pinning

Im Gegensatz zu den Erwartungen nach dem Schottky-Modell ändert sich bei vielen Halbleitern die Barrierenhöhe nur wenig mit der Austrittsarbeit des Metalls. Da die Lage des Fermi-niveaus im Kontaktbereich durch Grenzflächenzustände bestimmt wird und diese weitgehend unabhängig vom Kontaktmaterial sind, liegt das Fermi-niveau bei diesen Halbleitern fast immer bei der gleichen Energie. Der Grenzflächenindex S ist daher deutlich kleiner als eins. Die geringe Veränderung der Barrierenhöhe durch unterschiedliche Kontaktmaterialien wird als „Fermi-level-pinning“ bezeichnet und ist eine wichtige Eigenschaft der Ober- und Grenzflächen von Halbleitern.

Im Jahr 1947 stellte J. Bardeen ein Modell vor, das eine Erklärung für das Phänomen des Fermi-level-pinnings lieferte [10]. Grundlage dieser Theorie sind elektronische Zustände an der Oberfläche von Halbleitern infolge nicht abgesättigter Bindungen („dangling bonds“), deren Energieniveaus in der Bandlücke liegen. So weisen beispielsweise die charakteristischen Si-Oberflächen eine Dichte von Oberflächenzuständen um 10^{14} cm^{-2} auf. Bardeen wies zudem darauf hin, dass dieses Modell auch auf eine Halbleiter/Metall-Grenzfläche übertragen werden kann, indem er die Abweichungen vom Schottky-Modell mit dem Auftreten von intrinsischen Grenzflächenzuständen erklärte. Bei der Ausbildung einer Grenzfläche werden zwar die meisten chemischen Bindungen an der Oberfläche abgesättigt, es können sich jedoch neue Zustände ausbilden. Die Oberflächenzustände weisen im Allgemeinen eine Energieverteilung auf (siehe Abbildung 2.8), wobei das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} (engl. charge neutrality level) die Lage des Fermi-niveaus angibt, bei der die Oberflächenzustände keine Ladung tragen. In der Regel liegt das E_{CNL} ungefähr in der Mitte der Bandlücke, die genaue Lage wird jedoch durch die Oberflächenbandstruktur bestimmt. Die Oberfläche eines Halbleiters ist nur dann elektrisch neutral, wenn das Fermi-niveau an der Oberfläche mit dem Ladungsneutralitätsniveau zusammenfällt. Da dies in der Regel nicht der Fall ist, werden Ladungen zwischen den Oberflächenzuständen

und dem oberflächennahen Bereich ausgetauscht, es kommt zur Ausbildung einer Bandverbiegung. Die Ladungsneutralitätsbedingung

$$Q_{RLZ} + Q_{OF} = 0 \quad (2.10)$$

fordert, dass das Gesamtsystem elektrisch neutral sein muss. Dabei sind Q_{RLZ} und Q_{OF} die jeweiligen Ladungen in der Raumladungszone bzw. der Oberflächenzustände. Ist die Dichte der Oberflächenzustände bekannt, kann mittels Gleichung 2.10 die Position des „gepinnten“ Fermi-niveaus berechnet werden. Ab einer gewissen Konzentration von Oberflächenzuständen N_{OF} stimmt das Fermi-niveau nahezu mit der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus überein. Die dazu notwendige Konzentration liegt je nach Dotierung um 10^{14} bis 10^{15} Zustände / eV cm^2 und wird als „Bardeen-Limit“ bezeichnet. Wie bereits zuvor erwähnt, weisen die Oberflächen vieler Halbleiter nicht abgesättigte Bindungen in dieser Größenordnung auf, wodurch das Fermi-niveau unabhängig von der Dotierung immer an der derselben Stelle liegt ($E_F = E_{CNL}$). Der umgekehrte Fall, bei dem die Zahl der Grenzflächenzustände so gering ist, dass kein Fermi-level-pinning auftritt, wird durch das „Schottky-Limit“ abgegrenzt.

2.2.3 Weitere Modelle

In der Literatur finden sich einige theoretische Ansätze zur Berechnung der Barrierenhöhe an Halbleiter/Metall-Kontakten unter Berücksichtigung von Grenzflächendipolen. Darüber hinaus existieren zahlreiche Modelle bezüglich des Ursprungs von elektronischen Zuständen an Halbleitergrenzflächen. Daher können im folgenden Abschnitt lediglich die wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Kontaktbildung an Halbleiter/Metall-Kontakten vorgestellt werden. Die Situation an Halbleiter-Heterogrenzflächen ist analog zu betrachten, da auch hier meist lineare Modelle (Angleichen eines Referenzniveaus) diskutiert werden. Aus diesem Grund wird diesbezüglich auf die Literatur verwiesen [11–13].

Phänomenologische Berechnung der Barrierenhöhe

Eine erste phänomenologische Beschreibung der Abhängigkeit der Barrierenhöhe vom Kontaktpotenzial und der Grenzflächenzustandsdichte lieferten Cowley und Sze [14]. Hierbei wird eine definierte Grenzflächenzustandsdichte für den Halbleiter mit einem sich daraus ergebenden Ladungsneutralitätsniveau vermutet. Die Rechnungen erfolgten für ein Modellsystem, bei dem die Grenzflächenzustände über eine etwa 5 \AA dicke Isolatorschicht von der Metalloberfläche getrennt sind. Dadurch existieren an der Grenzfläche drei Ladungstypen: die in der Raumladungszone gespeicherte Ladung, die Ladung in den Grenzflächenzuständen sowie die Ladung am Metall. Aufgrund der geringen räumlichen Trennung der Ladungen in den Grenzflächenzuständen und der am Metall bildet sich an der Grenzfläche ein Dipolpotenzial δ aus, welches die Bandverbiegung beeinflusst. Das Kontaktpotenzial wird dann, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 angedeutet, sowohl durch die Bandverbiegung als auch durch das Dipolpotenzial kompensiert. Die zur Berechnung der Barrierenhöhe erforderlichen Größen sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Grundlage für die Berechnung ist die Ladungsneutralitätsbedingung. Für die Ladungen in der Raumladungszone Q_{RLZ} , in den Grenzflächenzuständen Q_{GF} und am Metall Q_M gilt daher:

$$Q_{RLZ} + Q_{GF} + Q_M = 0 \quad (2.11)$$

Das Dipolpotenzial δ kann analog zur Situation an einem Plattenkondensator berechnet werden:

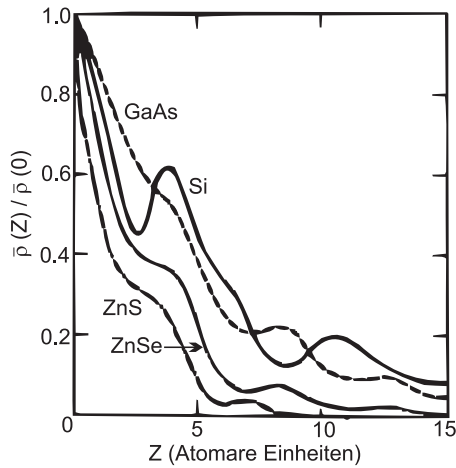


Abbildung 2.10: Berechneter Verlauf der Ladungsdichte in der Bandlücke verschiedener Halbleiter mit dem Abstand zur Grenzfläche. Die Längeneinheit ist der Bohr'sche Radius (0,53 Å).

Zuständen in der Bandlücke (virtual gap states, VIGS) der komplexen Bandstruktur des Halbleiters ableiten lassen. Die bei der Ausbildung einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche erzeugten intrinsischen Zustände in der Bandlücke wurden später von Louie et al. [16] als „metallinduzierte Bandlückenzustände“ (metal induced gap states, MIGS) bezeichnet. Die Entstehung dieser Zustände lässt sich durch die Quantenmechanik beschreiben. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung besagt, dass in einem unendlich ausgedehnten idealen Halbleiter in der Bandlücke keine elektronischen Zustände existieren können. Im Bereich der Grenzfläche dagegen ergibt sich eine exponentiell abklingende Wellenfunktion. Das Metall weist in der Energielücke des Halbleiters oszillierende Wellenfunktionen auf; diese müssen über eine Anschlussbedingung stetig und differenzierbar an die exponentiell abklingende Wellenfunktion im Halbleiter angekoppelt sein. Dadurch ergibt sich auch in der Bandlücke eine Wellenfunktion, d.h. im grenzflächennahen Bereich existieren Zustände, die Ladungen aufnehmen können. Eine theoretische Berechnung des Verlaufs der Zustandsdichte in der Bandlücke für verschiedene Halbleiter im Kontakt mit einem Jellium-Metall [17] lieferten Louie et al. [18]. Die resultierenden Eindringtiefen sind in Abbildung 2.10 gezeigt. Es ergeben sich unterschiedliche Eindringtiefen und somit unterschiedliche Zustandsdichten. Im Vergleich zu den stärker kovalent gebundenen Halbleitern Si und GaAs weisen die ionischeren II-VI Halbleiter (ZnSe, ZnS) eine geringere Zustandsdichte in der Bandlücke auf. Folglich existieren hier weniger metallinduzierte Grenzflächenzustände, wodurch für diese Halbleiter eine geringere Tendenz zum Fermi-level-pinning zu erwarten ist. In der Tat weisen Halbleiter höherer Ionizität eine deutlich stärkere Variation der Barrierenhöhe auf, was in erster Linie auf die größere Bandlücke zurückzuführen ist. Typischerweise beträgt die Eindringtiefe der Ladungsdichten des Metalls ca. 2-5 Å, während die Zustandsdichten um $10^{14}/(\text{cm}^2\text{eV})$ liegen.

In Abbildung 2.11, die einer Arbeit von Schlüter [19] entnommen wurde, ist die Größe des Grenzflächenindex S für eine Auswahl von Halbleitern dargestellt. Dabei wurde auf der Abszisse die Elektronegativitätsdifferenz ΔX der den Halbleiter zusammensetzenden Elemente aufgetragen. Dementsprechend ist für die Elementhalbleiter Si und Ge $\Delta X = 0$. Je kleiner der Wert von S ist, desto stärker ist die Tendenz zum Fermi-level-pinning. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass S tendenziell von ΔX abhängt und die Halbleiter mit stärker ionischem Bindungscharakter (großem ΔX) ein geringeres Fermi-level-pinning aufweisen.

Eine eindeutige experimentelle Bestätigung der Existenz von MIGS ist bis heute nicht er-

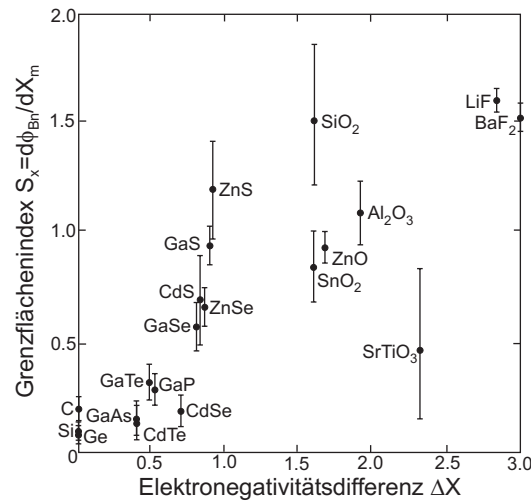


Abbildung 2.11: Grenzflächenindex S (*Slope*) aufgetragen über die Elektronegativitätsdifferenz ΔX unterschiedlicher Halbleiter.

folgt, obwohl deren Existenz theoretisch unumstritten ist. Allerdings beobachteten First et al. [20] im Rahmen ihrer rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen (engl. STM, scanning electron microscopy) an metallischen Fe-Clustern auf GaAs (110)-Spaltflächen Bandlückenzustände, die alle Eigenschaften des Kontinuums der MIGS aufwiesen. Das in der Literatur in zahlreichen Publikationen diskutierte bzw. erweiterte MIGS-Modell [21, 22] zeigt in vielen Fällen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Allerdings beschreibt diese Theorie die Verhältnisse an einem idealen, abrupten Halbleiter/Metall-Kontakt, bei dem die Besonderheiten der Grenzflächenstruktur gänzlich vernachlässigt werden [23].

Defekt-Modell

Ende der 70er Jahre gewannen die oberflächenempfindlichen Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie (PES) immer mehr an Bedeutung. Nun war es möglich die chemischen und elektronischen Eigenschaften an Ober- und Grenzflächen gezielt zu untersuchen. So stellte Spicer et al. mittels PES fest, dass bei der Metallabscheidung auf definierte Oberflächen von III-V-Verbindungshalbleitern (insbesondere GaAs, InP und GaSb) bereits 10% einer Monolage ausreichen, um Fermi-level-pinning zu bewirken [24]. Dies gilt im übrigen auch für die Adsorption von Sauerstoff. Aufgrund dieser Ergebnisse schlugen Spicer et al. ein Modell für die Barrierenbildung an III-V-Verbindungshalbleitern vor, das auf der Entstehung von Defektzuständen infolge der Deposition von Fremdatomen basierte [24]. Die mit der Metallabscheidung verbundene Defektbildung nach dem sogenannten „Defekt-Modell“ ist schematisch in Abbildung 2.12 für die GaAs/Metall-Grenzfläche illustriert. Bei der Adsorption eines Metallatoms auf der Halbleiteroberfläche wird Energie freigesetzt, welche vom Festkörper dissipiert werden muss. Im Vergleich dazu ist die kinetische Energie der thermisch verdampften Metallatome in der Gasphase (siehe Abschnitt 5.2.3) gering und kann vernachlässigt werden. Es kommt zu einer kurzzeitigen, lokalen „Anregung“ des Kristallverbandes. Da die freiwerdende Energie (≈ 20 kJ/mol) etwa die gleiche Größenordnung wie die Bildungsenthalpie des Halbleiters aufweist, verlassen zahlreiche Halbleiteratome ihren Gitterplatz und lösen sich in der entstehenden Metallschicht. Dies hat eine erhöhte Leerstellenkonzentration im Oberflächenbereich des Halbleiters zur Folge. Des Weiteren können zwei unterschiedliche Atome des Verbindungshalbleiters ihre Plätze tauschen, wodurch sogenannte „antisites“ entstehen. Diese Defekte bewirken einen An-

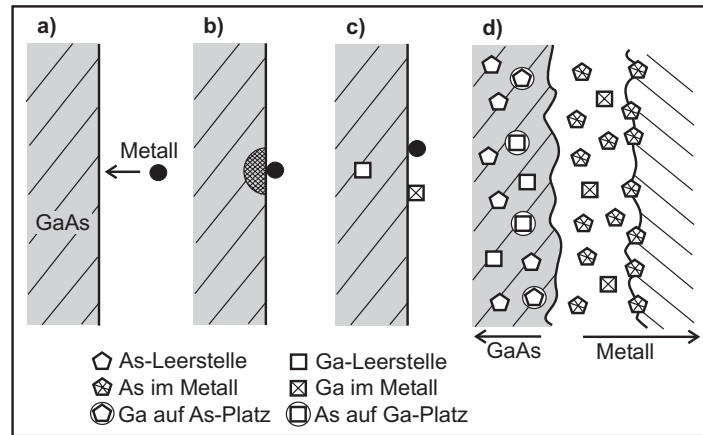


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Defekt-Modells am Beispiel von GaAs [24]. Metallatome aus der Gasphase treffen auf die Oberfläche (a), werden dort unter Freisetzung von Energie adsorbiert und bewirken so eine kurzzeitige, lokale Anregung des Kristallverbandes (b). Dadurch können sowohl Halbleiter-Atome in die Metall-Schicht diffundieren und Leerstellen zurückbleiben (c) als auch Platzwechsel der Halbleiteratome untereinander stattfinden (d). Diese Defekte führen zu elektronischen Zuständen in der Bandlücke, die für das Fermi-level-pinning verantwortlich sind.

stieg der donor- und akzeptorartigen Zustände in der Bandlücke des Halbleiters, welche für das Fermi-level-pinning verantwortlich sind.

In einer überarbeiteten Version des „unified defect models“ wird am Beispiel von GaAs gezeigt, dass der größte Teil der Defektzustände von antisites verursacht wird [25]. Dabei wirken As-Atome auf Ga-Plätzen als Donatoren, während umgekehrt Ga-Atome auf As-Plätzen als Akzeptoren wirken. Je nach Zusammensetzung an der Grenzfläche sowie Dotierung des GaAs ergibt sich somit beispielsweise für GaAs(110) ein Pinning-Niveau bei 0,75 eV und eines bei 0,5 eV in der Bandlücke. Nach dem Defekt-Modell ist die Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche prinzipiell unabhängig vom Metall, extrinsische Defekte spielen aus diesem Grund keine Rolle. Das Metall beeinflusst jedoch die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche und somit die Stöchiometrie des GaAs. Dadurch ergeben sich Variationen bezüglich der Lage des Pinning-Niveaus [25]. Verfolgt man den Verlauf des Fermi-niveaus in der Bandlücke mit der oberflächenempfindlichen PES, so erreicht die ungepinnte GaAs(110)-Spaltfläche mit zunehmender Metallbedeckung allmählich das Pinning-Niveau bei 0,75 eV (n-GaAs) oder 0,5 eV (p-GaAs) [26]. Theoretische Berechnungen zeigen, dass bei Bedeckungen im Submonolagen-Bereich die induzierte Defektdichte zunächst sehr gering ist [27]. Erst nach Erreichen einer Konzentration um $10^{12}/\text{cm}^2$ wird vollständiges Fermi-level-pinning erreicht, wobei auch hier die Dicke der Metallschicht noch relativ gering ist (Monolagen-Bereich). Aus Gründen der Ladungsneutralität stellen sich für n- bzw. p-dotierte Halbleiter unterschiedliche Pinning-Niveaus ein. Zudem ist insbesondere bei niedrigen Substrattemperaturen die Entstehung isolierter Cluster zu berücksichtigen, da sie lokal unterschiedliche Defektkonzentrationen bzw. Fermi-niveau-Positionen bewirken können [28]. Elektrische Messungen an Kontakten mit makroskopischer Dicke der Metallschicht zeigen, dass hierbei lediglich ein geringer Unterschied bezüglich des Pinning-Niveaus von n- und p-Halbleitern besteht [29, 30]. Zur et al. [27] führen dies auf die abschirmende Wirkung der hohen Ladungsträgerkonzentration

im Metall zurück, welche eine deutlich schmalere Dipolschicht bedingt. Im Falle dicker Metallschichten ist daher für das Fermi-level-pinning eine deutlich höhere Defektdichte ($\approx 10^{14}/\text{cm}^2$) zu erwarten. Tersoff [23] weist darauf hin, dass mit dem Defekt-Modell allein die Kontaktbildung an Halbleiter/Metall-Grenzflächen nicht erklärt werden kann und begründet dies mit den theoretischen Arbeiten von Zur et al. [27]. Die Tatsache, dass die nach dem Defekt-Modell erforderliche Defektdichte (im Bereich einer Monolage) bisher mit spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden konnte, führt Tersoff zu dem Schluss, dass zumindest konkurrierende Pinning-Mechanismen (MIGS) vorliegen müssen [23]. Ein Modell, das neben MIGS als primärem Pinning-Mechanismus den Einfluss von Defekten einschließt, wurde 1987 von Mönch [31] vorgestellt. Dieses wurde später insofern erweitert, dass nun auch laterale Inhomogenitäten wie Stapelfehler infolge von Rekonstruktionsvorgängen usw. berücksichtigt werden [32].

Für das MIS-System (engl. Metal-Insulator-Semiconductor) p-InP(100) / Oxid / Pt konnte erstmalig mittels PES-Untersuchungen unter dem Einfluss von zusätzlich an der Probe anliegenden Potenzialen die Energieverteilung von Zuständen in der Bandlücke des Halbleiters direkt spektroskopisch erfasst werden [33]. Die dabei resultierende Verteilung der Zustandsdichte wird als eine Überlagerung der u-förmigen Energieverteilung gemäß dem MIGS-Modell und diskreter Defektniveaus nach dem Defekt-Modell interpretiert.

2.2.4 Reale Grenzflächen

Mit Hilfe der zuvor beschriebenen Modelle sind Vorhersagen zur Bandanpassung möglich, die in zahlreichen Fällen gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Dies gilt insbesondere für unpolare, epitaktisch aufgewachsene scharfe Grenzflächen ohne Zwischenphasen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Allerdings sind die strukturellen Verhältnisse an realen Grenzflächen in der Regel erheblich komplizierter. So können die Besonderheiten der atomaren Struktur an der Grenzfläche eine starke Variation der Barrierenhöhe zur Folge haben. Tung et al. zeigten dies am Beispiel der Si/NiSi₂-Grenzfläche, wo für unterschiedliche Kristallorientierungen des Si-Substrats eine Variation der Barrierenhöhe um 0,4 eV zu beobachten ist [34, 35]. Die Ursache hierfür ist die Abhängigkeit der elektronischen Struktur an der Grenzfläche von der jeweiligen Kristallorientierung. Bei Halbleiter-Heterogrenzflächen kann die Bandanpassung maßgeblich durch strukturelle Dipole an der Grenzfläche beeinflusst werden, die insbesondere bei polaren Grenzflächen heterovalenter Halbleiter auftreten (u.a. Ge/GaAs(100)-Grenzfläche) [36]. Weiterhin können chemische Reaktionen an der Grenzfläche zur Bildung von Zwischenphasen mit gänzlich anderen elektronischen Eigenschaften führen. Weichen die Gitterkonstanten von Schicht und Substrat stark voneinander ab, weist die Schicht in der Regel starke Gitterverzerrungen auf. Allerdings kann der Unterschied der Gitterkonstanten auch durch die Bildung von Defekten wie beispielsweise Versetzungsclustern an der Grenzfläche kompensiert werden. Dies ist mit der Bildung zusätzlicher elektronisch-aktiver Grenzflächenzustände verbunden. Darüber hinaus können Verunreinigungen, Interdiffusionsprozesse usw. die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche beeinflussen. Dies wird in den theoretischen Ansätzen zur Beschreibung von Halbleitergrenzflächen nicht erfasst, da es sich hierbei, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen um lineare Modelle handelt, die auf fundamentalen physikalischen Eigenschaften des Volumenmaterials basieren. Trotzdem ermöglichen die Modellansätze ein besseres Verständnis für die an einer Grenzfläche auftretenden Mechanismen, die letztendlich auch bestimmend für die Bandanpassung sind.

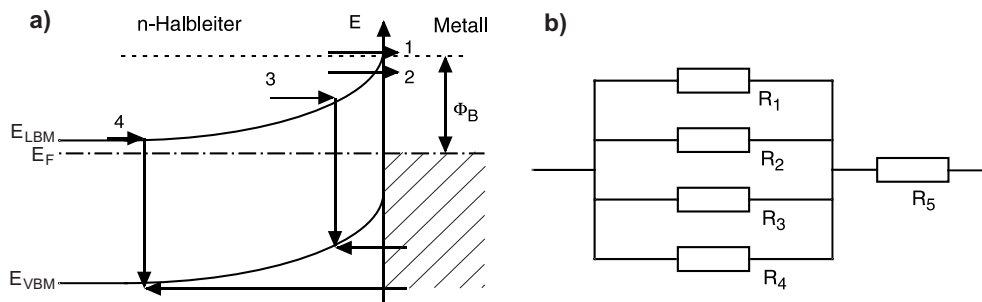


Abbildung 2.13: (a) Darstellung unterschiedlicher Transportprozesse, die zum Ladungstransport an einem n-Halbleiter/Metall-Kontakt beitragen. Die Mechanismen können analog auf einen p-Halbleiter übertragen werden, wobei das Bild dann „auf den Kopf“ zu stellen ist. (b) Resultierendes Ersatzschaltbild für den Gleichstromtransport durch eine Verarmungsrandschicht.

2.3 Der Stromtransport über die Grenzfläche

Die Funktionsweise eines Halbleiterbauelements wird maßgeblich durch den Stromtransport über die Grenzfläche bestimmt. Die in Abschnitt 2.1 und 2.2 beschriebene Kontaktbildung legt fest, in welcher Weise der Stromfluss über die Grenzfläche erfolgt. In diesem Abschnitt werden nun die prinzipiellen Möglichkeiten der Ladungsträger, die Grenzfläche zu überwinden, vorgestellt (Abschnitt 2.3.1) und am Beispiel des Halbleiter/Metall-Kontaktes diskutiert. Hierbei wird prinzipiell zwischen gleichrichtenden („Schottky-“) und „Ohm’schen Kontakten“ unterschieden (Abschnitte 2.3.2 und 2.3.3). Da die Herstellung Ohm’scher Kontakte zur verlustfreien Kontaktierung von Halbleiterbauelementen von enormer technologischer Bedeutung ist und dies darüber hinaus das Hauptziel dieser Arbeit darstellte, werden deren Eigenschaften und Präparationsmöglichkeiten im Besonderen beschrieben.

2.3.1 Transportmechanismen

Für die Ladungsträger gibt es mehrere Möglichkeiten eine Grenzfläche zu überwinden. Allerdings überwiegt in der Regel ein Prozess, so dass lediglich dieser berücksichtigt werden muss. Der dominierende Transportmechanismus wird durch die Barrierenhöhe sowie die Eigenschaften des Halbleiters bestimmt.

Abbildung 2.13(a) illustriert die vier Möglichkeiten für Elektronen in einem n-Halbleiter die Barriere an der Grenzfläche zu überwinden, um ins Metall zu gelangen. Die unterschiedlichen Mechanismen sind:

1. Thermionische Emission über die Barriere
2. Tunneln durch die Barriere
3. Rekombination in der Raumladungszone
4. Minoritätsträgerinjektion

In Abbildung 2.13(b) ist das Ersatzschaltbild für den Gleichstromtransport über eine Schottky-Barriere gezeigt. Bei Wechselstrom sind die Verhältnisse komplizierter, da

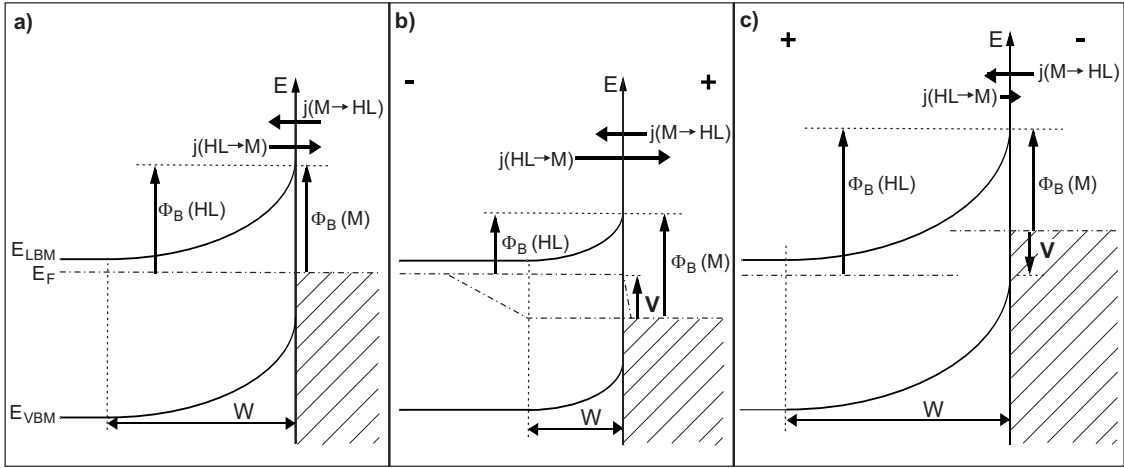


Abbildung 2.14: n-Halbleiter/Metall-Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht (a), in Durchlassrichtung (b) und in Sperrrichtung (c) polarisiert. W ist die Breite der Raumladungszone, $\Phi_B(M)$ bzw. $\Phi_B(HL)$ die Barrierenhöhen an der Grenzfläche, $j(M \rightarrow HL)$ bzw. $j(HL \rightarrow M)$ die sich einstellenden Stromdichten und V die von außen angelegte Spannung.

auch entsprechende Kapazitäten zu berücksichtigen sind. Der Widerstand R_5 steht für die Ladungsträgerdiffusion durch die Raumladungszone.

Thermionische Emission über die Barriere

Zur Beschreibung dieses Transportmechanismus kann analog zum Modell eines in einem Potenzialtopf mit nicht unendlich hohen Wänden gefangenen Elektrons davon ausgegangen werden, dass das Elektron eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt, diesem Topf zu entkommen. Aus der quantenmechanischen Betrachtung ergibt sich für die durch thermische (thermionische) Emission erzeugte Stromdichte:

$$j_{th} = A^* \cdot T^2 \cdot e^{-\Phi_B/kT} \quad (2.16)$$

wobei A^* die effektive „Richardsonkonstante“ ist. Diese ist gegeben durch:

$$A^* = \frac{m^*}{m_e} \cdot A = \frac{m^*}{m_e} \cdot \frac{4\pi q k_B^2}{h^3} \approx 120 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \cdot \frac{m^*}{m_e} \quad (2.16b)$$

m_e ist die Masse des freien Elektrons, m^* die Masse des Majoritätsladungsträgers (Elektronen im n-Halbleiter bzw. Löcher im p-Halbleiter).

Im thermodynamischen Gleichgewicht gleichen sich die Fermi-niveaus von Halbleiter und Metall an. Aus diesem Grund sind die Barrieren für Elektronen vom Halbleiter ins Metall $\Phi_B(HL)$ bzw. vom Metall in den Halbleiter $\Phi_B(M)$ zu gelangen gleich groß. Diese Situation ist in Abbildung 2.14(a) gezeigt. Da die Teilströme der Elektronen abhängig von der zu überwindenden Barriere sind (siehe Gleichung 2.16), ist im Gleichgewichtsfall die gesamte Stromdichte gleich null. Bei angelegter äußerer Spannung dagegen verändern sich, wie in Abbildung 2.14(b) und (c) gezeigt, die Barrierenhöhen für den Stromfluss vom Halbleiter ins Metall. Die Barriere für Elektronen, vom Metall in den Halbleiter zu gelangen, bleibt dagegen konstant. Für die gesamte Stromdichte ergibt sich in diesem Fall unter der Annahme, dass $\Phi_B(M) = \text{konst} = \Phi_B$ und $\Phi_B(HL) = \Phi_B - qV$ ist:

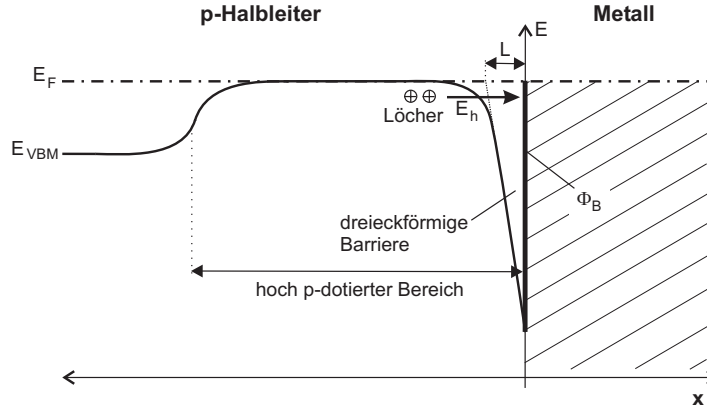


Abbildung 2.15: Veranschaulichung des Tunnelprozesses durch die schmale Barriere eines p-Halbleiter/Metall-Kontaktes. L steht für die Breite der Raumladungszone, E_h für die Energie der Löcher und Φ_B für die Höhe der Barriere.

$$\begin{aligned}
 j_{\text{gesamt}} &= \left(A^* T^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Phi_B(HL)}{k_B T} \right] \right) - \left(A^* T^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Phi_B(M)}{k_B T} \right] \right) \\
 &= A^* T^2 \cdot \left(\exp \left[-\frac{(\Phi_B - qV)}{k_B T} \right] - \exp \left[-\frac{\Phi_B}{k_B T} \right] \right) \\
 &= A^* T^2 \cdot \exp \left[-\frac{\Phi_B}{k_B T} \right] \cdot \left(\exp \left[\frac{qV}{k_B T} \right] - 1 \right) \\
 &= j_0 \cdot \left(\exp \left[\frac{qV}{A k_B T} \right] - 1 \right)
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Diese Gleichung stellt die allgemeine Form einer Diodenkennlinie dar. Dabei ist j_0 die sogenannte „Sperrsättigungsstromdichte“ und A der „Diodenqualitätsfaktor“. Im thermionischen Emissionsmodell gilt $A=1$. Ist ein anderer Mechanismus dominant, so bleibt die allgemeine Form der Diodenkennlinie erhalten, es ändern sich jedoch die Ausdrücke für A und j_0 .

Tunneln durch die Barriere

Hohe Dotierungen haben eine sehr schmale Raumladungszone zur Folge (siehe Gleichung 2.3). In diesem Fall besteht für die Ladungsträger eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die Barriere durch quantenmechanisches Tunneln zu durchqueren. Dieser Prozess wird vielfach zur Herstellung von Ohm'schen Kontakten verwendet (siehe Abschnitt 2.3.3).

Das Tunneln der Löcher durch die schmale Raumladungszone eines p-Halbleiter/Metall-Kontaktes ist in Abbildung 2.15 veranschaulicht. Zur Berechnung der Tunnelstromdichte j_{tu} ist es zunächst erforderlich, die Tunnelwahrscheinlichkeit T durch die Barriere zu ermitteln [37–39]. Aus der eindimensionalen, zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \tag{2.18}$$

erhält man durch Umstellung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m^* \cdot (V(x) - E)}{\hbar^2} \Psi \quad (2.19)$$

Hierbei entspricht m^* der effektiven Masse des Ladungsträgers, $V(x)$ beschreibt das Potenzial am Ort x und E die Energie des Ladungsträgers. Unter der Annahme, dass $V(x) - E$ unabhängig von der Position in einem Gebiet zwischen x und $x + dx$ ist, ergibt sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi(x + dx) = \Psi(x) \cdot e^{-k dx} \quad (2.20)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2m^* \cdot [V(x) - E]}}{\hbar} \quad (2.21)$$

Obige Annahme beruht auf der „WKB-Näherung“, bei der das Potenzial $V(x)$ mittels infinitesimaler Stufen konstanten Potenzials angenähert wird. Aufgrund des sich lediglich geringfügig mit dem Ort ändernden Potenzialverlaufs gilt für die Amplitude der Wellenfunktion gemäß der „WKB-Näherung“ bei $x = L$ und $x = 0$ die Beziehung:

$$\Psi(L) = \Psi(0) \cdot \exp\left(-\int_0^L \frac{\sqrt{2m^* \cdot [V(x) - E]}}{\hbar} dx\right) \quad (2.22)$$

Unter Zugrundelegung einer dreieckförmigen Potenzialbarriere der Höhe Φ_B und Breite L sowie einer Energie der Löcher $E = E_h = 0$ (Loch an Bandkante) gilt für die Höhe des Potenzialwalls am Ort x :

$$V(x) = q \Phi_B \cdot \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (2.23)$$

und damit für die Tunnelwahrscheinlichkeit T :

$$T = \frac{\Psi(L) \cdot \Psi^*(L)}{\Psi(0) \cdot \Psi^*(0)} = \exp\left(-2 \cdot \int_0^L \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} \cdot \sqrt{q \Phi_B \cdot \left(1 - \frac{x}{L}\right)} dx\right) \quad (2.24)$$

Mit $\int_0^L \sqrt{1 - \frac{x}{L}} dx = \frac{2L}{3}$ bekommt man:

$$T = \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2q m^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{3/2}}{\mathcal{E}}\right) \quad (2.25)$$

Das elektrische Feld \mathcal{E} lässt sich näherungsweise mit der Situation in einem Plattenkondensator vergleichen, wo gilt: $\mathcal{E} = \frac{\Phi_B}{L}$.

Aus Gleichung 2.25 geht hervor, dass die Wahrscheinlichkeit eines Lochs die Barriere zu durchtunneln exponentiell mit der Breite der Raumladungszone abnimmt. Ebenso verringern hohe Barrierenhöhen und große effektive Massen die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Damit ergibt sich für die Tunnelstromdichte j_{tu} folgender Zusammenhang:

$$j_{tu} = q \cdot \nu_R \cdot n_h \cdot T \quad (2.26)$$

Hierbei steht $\nu_R = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}$ für die „Richardson-Geschwindigkeit“ und n_h für die Löcherdichte (an der Bandkante).

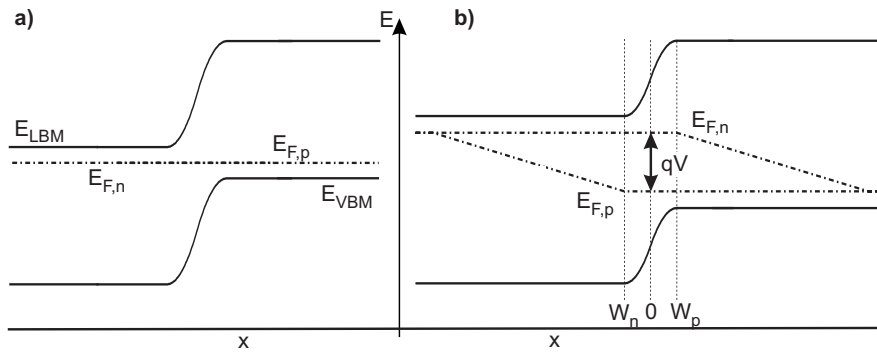


Abbildung 2.16: Verlauf der Quasi-Ferminiveaus an einer p/n-Homodiode: (a) im thermodynamischen Gleichgewicht und (b) mit Vorwärtsspannung (in Durchlassrichtung). $E_{F,n}$ steht für das Fermi-niveau der Elektronen, $E_{F,p}$ für das der Löcher. Aus der Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus qV ergibt sich die von außen angelegte Spannung.

Minoritätsladungsträgerinjektion

In diesem Fall ist der Ladungstransport und somit der Stromfluss über die Grenzfläche von den Transporteigenschaften der Minoritätsladungsträger dominiert. Die Minoritätsladungsträgerinjektion spielt bei Halbleiter/Metall-Kontakten eine untergeordnete Rolle, ist aber wesentlich zur Beschreibung der Diodenkennlinie eines p/n-Kontaktes. Durch die Injektion von Minoritätsladungsträgern auf die jeweils andere Seite der Grenzfläche liegen diese dort in einer höheren Konzentration als im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Diese Situation führt zu einer Aufspaltung des Fermi-niveaus und es wird zwischen dem „Quasi-Ferminiveau“ der Elektronen $E_{F,n}$ und dem der Löcher $E_{F,p}$ unterschieden. Der Verlauf der Quasi-Ferminiveaus an einer symmetrisch dotierten p/n-Homodiode ist in Abbildung 2.16 veranschaulicht. Die Konzentration der Elektronen (Löcher) ergibt sich an jedem Ort aus dem Abstand des Quasi-Ferminiveaus $E_{F,n}$ ($E_{F,p}$) zum Leitungsbandminimum (Valenzbandmaximum). Somit ist bei bekanntem Bandverlauf die Lage der Quasi-Ferminiveaus für die Ladungsträgerkonzentrationen entscheidend. Am Rand der Raumladungszonen (W_n bzw. W_p) entspricht die Majoritätsladungsträgerkonzentration der des thermodynamischen Gleichgewichts, während die Konzentration der Minoritäten deutlich größer ist. Die zusätzlichen Minoritätsladungsträger stammen von der gegenüberliegenden Seite der Raumladungszone, wo sie als Majoritäten vorliegen. Diesen Vorgang bezeichnet man als „Injektion von Minoritätsladungsträgern“. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer der Minoritäten (Rekombination) müssen ständig Ladungsträger durch die Raumladungszone nachgeführt werden. Dies erfolgt durch Diffusion. Der Abfall der Quasi-Ferminiveaus außerhalb der Raumladungszone in Abbildung 2.16 und somit die Abnahme der Minoritätsladungsträgerkonzentration ist auf die begrenzte Diffusion zurückzuführen.

Rekombination in der Raumladungszone

Der Ladungstransport kann auch durch die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone beeinflusst werden. Als Rekombinationszentren in der Bandlücke wirken dabei Defekte, Ausscheidungen oder andere Inhomogenitäten. Die Rekombinationsrate ist proportional zur Anzahl der Störstellen, hängt zudem aber auch von anderen Größen wie beispielsweise dem Einfangquerschnitt eines Rekombinationszentrums für Elektronen

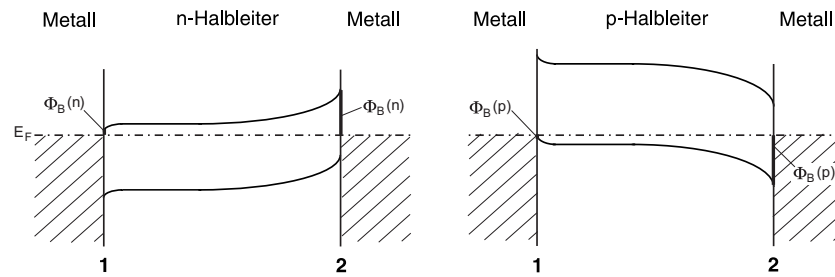


Abbildung 2.17: Ohm'sche (1) und gleichrichtende (2) Halbleiter/Metall-Kontakte.

bzw. Löcher ab. Besonders effektiv sind die Störstellen, die etwa in der Mitte der Bandlücke liegen, da hier die Besetzungswahrscheinlichkeit für Elektronen und Löcher gleich groß ist. Detailliertere Ausführungen hierzu finden sich bei Würfel [40].

Ladungsträgerdiffusion durch die Raumladungszone

Die vier zuvor diskutierten Ladungstransportmechanismen sind im entsprechenden Ersatzschaltbild (siehe 2.13(b)) parallel geschaltet. Dadurch liefert der kleinste Widerstand den größten Strombeitrag. Allerdings ist hier noch ein fünfter, in Reihe geschalteter Widerstand eingezeichnet. Dieser ergibt sich dadurch, dass die Ladungsträger nicht nur die Barriere zu überwinden haben, sondern auch den Weg durch die Raumladungszone zurücklegen müssen. Die treibende Kraft hierfür ist die Diffusion. Bei geringer Dotierung bzw. breiter Raumladungszone (siehe Gleichung 2.3) ist es für die Ladungsträger schwieriger, diese zu durchqueren. Durch den längeren Diffusionsweg wird die Diffusion somit zum begrenzenden Faktor. Im umgekehrten Fall (hohe Dotierung) ist der Transport über die Barriere limitierend, da immer genügend Ladungsträger durch die Raumladungszone nachgeführt werden können. Dieser Effekt wirkt sich auf den Verlauf der Quasi-Fermienergie aus. In Abbildung 2.16(b) ist ein horizontaler Verlauf der Quasi-Fermienergie in der Raumladungszone ersichtlich, da der Strom vollständig durch die thermische Emission über die Barriere begrenzt ist. Im umgekehrten Fall, also bei vollständig diffusionsbegrenztem Strom infolge flacher Bänder, wird die Ladungsträgerkonzentration der Majoritäten mit zunehmenden Abstand zum Reservoir im Inneren des Halbleiters abnehmen, was einen nicht-horizontalen Verlauf des Quasi-Fermienergie in der Raumladungszone zur Folge hat. Beim Halbleiter/Metall-Kontakt fällt dabei das Quasi-Fermienergie der Majoritätsladungsträger an der Grenzfläche mit dem des Metalls zusammen.

2.3.2 Schottky-Kontakt

In Abbildung 2.17 sind verschiedene Arten von Halbleiter/Metall-Kontakten gezeigt, die sich einerseits durch die Dotierung des Halbleiters und zum anderen durch die Art der Randschicht (Anreicherungs- oder Verarmungsrandschicht) unterscheiden. Die Grenzflächen mit Verarmungsrandschicht (Typ 2 in Abbildung 2.17) sind durch relativ große Barrieren geprägt und weisen somit eine gleichrichtende Strom-Spannungs-Charakteristik auf (Diode).

In der Regel ist der Stromtransport bei Schottky-Kontakten durch die thermionische Emission über die Barriere und die Diffusion durch die Raumladungszone bestimmt. Hierbei entscheidet, wie zuvor erwähnt, die Breite der Raumladungszone darüber, welcher Mechanismus begrenzend wirkt. Während das Tunneln bei nicht allzu hohen Dotierungen im

Grenzflächenbereich vernachlässigbar ist, kann die Minoritätsladungsträgerinjektion im Falle einer großen Kontaktbarriere (in der Größenordnung der Bandlücke) merklich zum Strom über die Halbleiter/Metall-Grenzfläche beitragen.

2.3.3 Ohm'scher Kontakt

In der Halbleitertechnologie ist die Präparation Ohm'scher Kontakte von großer Wichtigkeit, da alle Bauelemente auf Halbleiterbasis elektrisch kontaktiert werden müssen, ohne dabei die Funktion negativ zu beeinflussen. Kennzeichnend hierfür ist der möglichst verlustfreie Stromtransport über die Grenzfläche in beide Richtungen, d.h. es sollen Kontaktwiderstände und gleichrichtende Effekte vermieden werden. Dies ist nur durch Metalle als Kontaktmaterial in Verbindung mit möglichst kleinen Barrieren für die Majoritätsladungsträger möglich. In Abbildung 2.17 ist eine solche Situation mit einer Anreicherungsrandschicht dargestellt (siehe Typ 1). Prinzipiell können nach der Elektronenaffinitätsregel Ohm'sche Kontakte präpariert werden, indem für einen n-Halbleiter (p-Halbleiter) Metalle mit wesentlich kleinerer (größerer) Austrittsarbeit verwendet werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausführlich diskutiert wurde, ergibt sich in vielen Fällen allerdings eine deutlich geringere Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls, als dies eigentlich nach dem Schottky-Modell zu erwarten ist (Fermi-level-pinning). In der Praxis wird dieses Problem oftmals dadurch umgangen, dass der zu kontaktierende Halbleiter im Bereich der Grenzfläche sehr hoch dotiert wird. Die daraus resultierende sehr schmale Raumladungszone kann von den Ladungsträgern durch quantenmechanisches Tunneln leicht durchquert werden. Darüber hinaus wird die Barriere selbst ebenfalls etwas reduziert („Bildladungseffekt“). Zur Dotierung des Halbleitermaterials in der Nähe der Grenzfläche werden unterschiedliche Verfahren eingesetzt. So kann das Kontaktmaterial selbst als Dotand durch Beimischung oder Eindiffusion in den Halbleiter eingebracht werden. Eine aufwändigere Möglichkeit zur Dotierung stellt die Ionenimplantation dar. Typischerweise ist nach dem Aufbringen des Kontaktmaterials ein Tempersschritt erforderlich.

Die Entwicklung Ohm'scher Kontakte erfolgte in der Vergangenheit zumeist rein empirisch und ist für viele Systeme bis heute nicht befriedigend gelöst. Zur Verdeutlichung der Schwierigkeiten, die mit der Präparation verbunden sind, wird im Folgenden kurz die über 30 Jahre andauernde Entwicklung von Ohm'schen p-Si/Metall-Kontakten skizziert [41]. Zunächst fand reines Aluminium als Kontaktmaterial Verwendung, da dieses einerseits ein relativ stabiles Material für den äußeren Kontakt ist und andererseits im Si als Akzeptor wirkt. Allerdings stellt die Löslichkeit von Si in Al ein großes Problem dar, während die von Al in Si vernachlässigbar ist. So zeigt das Phasendiagramm für das System Al-Si bei 500°C eine Si-Löslichkeit von etwa 1 At.%. Der notwendige Tempersschritt führt dadurch zu einer Si-Diffusion in das Metall. Da diese an bestimmten Inhomogenitäten besonders begünstigt ist, bilden sich im Si poröse Pfade von bis zu 1 μm Tiefe, die wiederum sofort vom Metall ausgefüllt werden. Aufgrund der Gefahr von Kurzschlüssen können daher keine Schichtdicken unter 2 μm verwendet werden. Zur Lösung dieses Problems wurde dem Aluminium etwa 1 At.% Si zugesetzt, was der oben erwähnten Löslichkeit bei 500°C entspricht. Allerdings kann das Si bei geringeren Temperaturen nicht vollständig gelöst werden, es bilden sich Si-Ausscheidungen an der Grenzfläche, was eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes zur Folge hat. Die Lösung brachten später sogenannte „Pufferschichten“ zwischen dem Halbleiter und dem Metall. Diese Zwischenschichten sollen einerseits die Interdiffusion verhindern, andererseits jedoch eine gute elek-

trische Leitfähigkeit sowie einen geringen Kontaktwiderstand zu Si und Al aufweisen. Als besonders geeignet erwiesen sich in diesem Zusammenhang die Silizide. Durch einfaches Abscheiden einer Pt- oder Ti-Schicht auf dem p-dotierten Si-Wafer, gefolgt von einem Temperschnitt im Bereich von 300-400 °C entstehen PtSi- oder TiSi₂-Schichten an der Oberfläche. Diese weisen die erforderlichen elektrischen Kontakteigenschaften auf, allerdings neigen auch sie dazu, bei höheren Temperaturen mit dem Al zu reagieren (Bildung von intermetallischen Phasen wie TiAl₃). Zur Unterbindung dieser unerwünschten Reaktion wurde schließlich mit dem inerten TiN eine weitere Pufferschicht zwischen Silizid und Al eingebracht. TiN, das beispielsweise durch Tempern von Ti in einer N₂-Atmosphäre erzeugt werden kann, weist in der Regel ein sehr feinkörniges Gefüge auf, wodurch die Diffusion dieses Materials sehr langsam erfolgt. Darüber hinaus zeichnet es sich durch eine geringe elektrische Leitfähigkeit aus. Das gesamte Schichtsystem besitzt nun die für die folgenden Prozessierungsschritte erforderliche Temperaturstabilität bis etwa 550 °C. Am Beispiel der p-Si/Metall-Grenzfläche wird deutlich, wie komplex die Präparation von Ohm'schen Kontakten sein kann und welcher Forschungsaufwand mitunter dazu betrieben werden muss.

Kapitel 3

Grundlagen der Photovoltaik

Lange Jahre stützte die Energiewirtschaft fast aller Länder ihre Energieerzeugung ausschließlich auf den Verbrauch fossiler Energieträger (Kohle, Erdöl, Gas) sowie den Einsatz der Kernenergie. In den letzten Jahren hat diesbezüglich ein allmähliches Umdenken eingesetzt, denn in aktuellen Energie-Studien wird davon ausgegangen, dass die nutzbaren Ressourcen bereits im Laufe dieses Jahrhunderts zum größten Teil aufgezehrt sein werden [40]. Darüber hinaus sind die Nebenwirkungen des Verbrauchs dieser Energieträger noch nicht abzuschätzen. Als Beispiele hierfür sind der sogenannte „Treibhauseffekt“ oder die Endlagerung des Atommülls zu nennen. Dies begründet die Notwendigkeit kontinuierlich auf regenerative Energiequellen, wie Wind- und Wasserkraft sowie die Photovoltaik, umzusteigen. Bis zum endgültigen Durchbruch der Photovoltaik ist allerdings noch erhebliche Entwicklungsarbeit zu leisten. Diese sollte vor allem auf eine Steigerung des Wirkungsgrades bei gleichzeitiger Kostenreduktion und eine ausreichende Langzeitstabilität (mindestens 20 Jahre) hinwirken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weder fertige Solarzellen präpariert noch charakterisiert, sondern ausschließlich die chemischen und elektronischen Eigenschaften von für die Rückkontaktbildung relevanten Grenzflächen untersucht. Daher erfolgt in diesem Kapitel lediglich eine kurze Abhandlung über die Grundlagen der Photovoltaik. Detailliertere Ausführungen zum Aufbau, der Funktionsweise und den Eigenschaften der unterschiedlichen Solarzellentypen finden sich in den zahlreichen Monografien zur Photovoltaik [40, 42, 43].

3.1 Funktionsweise und Kenngrößen einer Solarzelle

Eine Solarzelle absorbiert Licht und wandelt dieses in elektrische Energie um. Dieser sogenannte photovoltaische Prozess erfolgt im Wesentlichen in zwei Stufen: Zunächst werden Photonen, deren Energie größer ist als die Bandlücke des Halbleiters, absorbiert. Dieser Vorgang ist mit der Erzeugung positiver und negativer Ladungsträger verbunden, die durch eine treibende Kraft getrennt und den unterschiedlichen Kontakten zugeführt werden. Ursächlich für diese treibende Kraft sind die Gradienten der elektrochemischen Potenziale. Dabei resultiert die elektrische Energie aus einem elektrischen Feld, die chemische Energie aus dem Konzentrationsgradienten. In der Literatur wird häufig das Vorhandensein eines elektrischen Feldes, wie es beispielsweise in einem p/n-Kontakt vorliegt, als notwendige Bedingung für die Trennung der Ladungsträger vorausgesetzt. Unter dem Gesichtspunkt der Entropieerhaltung pro Teilchen ist ein solches Feld jedoch für die Funktion einer Solarzelle nicht zwangsläufig erforderlich [40]. Da aber in der Praxis meist p/n-Strukturen Verwendung finden, soll im Folgenden die Funktionsweise der Solarzelle am

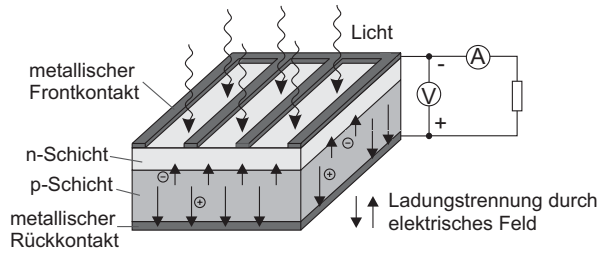


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau einer p/n-Solarzelle.

Beispiel der p/n-Diode erläutert werden. Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer p/n-Solarzelle. Hierbei entsteht durch zwei unterschiedlich dotierte Halbleiter ein gleichrichtender Kontakt.

Das linke Bild in Abbildung 3.2 zeigt das Strom-Spannungsverhalten einer Solarzelle im beleuchteten („Hellkennlinie“) und im unbeleuchteten Zustand („Dunkelkennlinie“). Die Dunkelkennlinie gibt Auskunft über das Sperrverhalten des p/n-Kontaktes und über den Mechanismus des Stromtransports, während die Hellkennlinie die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzelle beschreibt. Die gesamte Stromdichte j_{ges} einer beleuchteten Solarzelle ergibt sich aus der Dunkelstromdichte j_d und der Photostromdichte j_{ph} zu:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_d \quad (3.1)$$

Die Dunkelstromdichte j_d lässt sich durch eine allgemeine Diodengleichung beschreiben:

$$j_d = j_0 \cdot (e^{(qV/Ak_B T)} - 1) \quad (3.2)$$

Hierbei steht A für den Diodenqualitätsfaktor, V für die angelegte Spannung und j_0 für die Sperrsättigungsstromdichte. Diese ist im Allgemeinen bei Schottky-Kontakten besonders groß, was sich nach Gleichung 3.1 negativ auf die Gesamtstromdichte der Solarzelle auswirkt. Aus diesem Grund werden meist p/n-Übergänge den Schottky-Kontakten vorgezogen.

Werden Front- und Rückkontakt unter Beleuchtung leitend miteinander verbunden, können die Elektronen und Löcher durch den äußeren Stromkreis auf die andere Seite zurückfließen. Dieser direkt messbare elektrische Strom wird als „Kurzschlussstrom“ I_{sc} bezeichnet. Unter der vereinfachten Annahme, dass die Photostromdichte j_{ph} nicht von der Spannung abhängt, gilt für die kurzgeschlossene Solarzelle ($V = 0, j_d = 0$):

$$j_{ges} = j_{ph} = j_{sc} \quad (3.3)$$

Die Photostromdichte entspricht also der Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Einen analytischen Ansatz zur Berechnung der Photostromdichte, bei dem deren Spannungsabhängigkeit Berücksichtigung findet, liefert das sogenannte „Gärtner-Modell“. Eine detaillierte Beschreibung dieses Modells findet sich bei Lewerenz und Jungblut [43]. Die Kennlinie der Solarzelle (siehe Abbildung 3.2) ergibt sich also aus der parallelen Verschiebung der Dunkelkennlinie um den Betrag der Kurzschlussstromdichte j_{sc} zu negativen Strömen.

Die Größe des Photostroms hängt maßgeblich von der Bandlücke des Absorbermaterials ab, da die Energie der Photonen zur Erzeugung von Elektron/Loch-Paaren größer als die Bandlücke sein muss. Somit hat eine kleinere Energielücke einen größeren Photostrom zur Folge. Bei geringer optischer Absorption des Halbleiters (z.B. Si) ist zum Erreichen

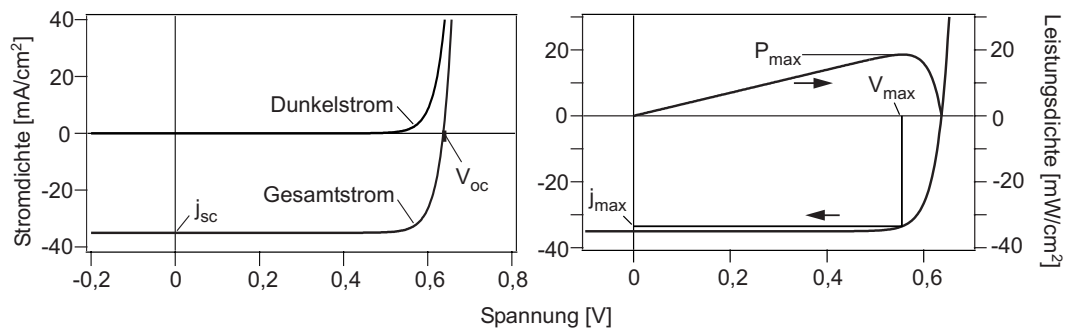


Abbildung 3.2: Diodenkennlinie einer Solarzelle. Das **linke** Bild zeigt die Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand. Im **rechten** Bild ist neben einer Hellkennlinie der entsprechende Verlauf der elektrischen Leistungsdichte als Funktion der Solarzellenspannung dargestellt.

der erforderlichen Photostromdichte eine größere Schichtdicke erforderlich. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Photostromdichte ist die Rekombination erzeugter Minoritätsladungsträger. Werden in einem Halbleiter zusätzliche Ladungsträger generiert, versucht dieser die überschüssigen Ladungsträger abzubauen, um wieder in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts zu gelangen. Die „Vernichtung“ der Ladungsträger kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Bei der strahlenden Rekombination („Lumineszenz“) wird die überschüssige Energie durch Freisetzung eines Photons abgebaut. Es handelt sich dabei also um die Umkehrung der Absorption. Wird die bei der Rekombination eines Elektrons und eines Lochs frei werdende Energie von anderen Teilchen aufgenommen, spricht man von der strahlungslosen Rekombination. Diese Teilchen sind in der Regel andere Elektronen („Auger-Rekombination“) oder Phononen. Bei Absorbern mit direkter Bandlücke wie z.B. CdTe dominiert die strahlende Rekombination, während bei solchen mit indirekter Bandlücke wie z.B. Si oder Ge die strahlungslose Rekombination an Defekten (Verunreinigungen, Dotieratome etc.) überwiegt. Die Auger-Rekombination tritt vor allem bei Halbleitern mit kleiner Bandlücke auf. An der Ober- bzw. Grenzfläche eines Halbleiters existieren besonders viele elektronische Zustände in der Bandlücke, was meist auf gebrochene chemische Bindungen zurückzuführen ist. Daher spielen bei der Betrachtung auftretender Rekombinationsprozesse neben der Volumenbeschaffenheit des Halbleiters auch die Eigenschaften der Grenz- und Oberflächen eine wichtige Rolle. Für Solarzellen ergibt sich somit die absolute Notwendigkeit die Rekombinationsrate der Minoritäten durch eine elektronische Passivierung der Oberfläche zu verringern. An den Korngrenzen existiert ebenfalls eine hohe Dichte elektronischer Zustände in der Bandlücke. Aus diesem Grund sind generell möglichst große Körner anzustreben. Eine Möglichkeit die Verlustprozesse zu untersuchen, stellt die Messung der sogenannten „Quantenausbeute“ dar. Als Quantenausbeute bezeichnet man den Anteil der Photonen, der durch Absorption Elektronen/Loch-Paare erzeugt und entsprechend zum Photostrom beiträgt. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Photostromdichte und der Beleuchtungsstärke besteht, ist durch den Einsatz sogenannter „Konzentratorzellen“ eine zusätzliche Steigerung der Photostromdichte möglich.

Wenn der äußere Stromkreis unterbrochen ist, sammeln sich die Ladungsträger an den entgegengesetzten Kontakten der Solarzelle, können aber nicht abfließen. Dadurch baut

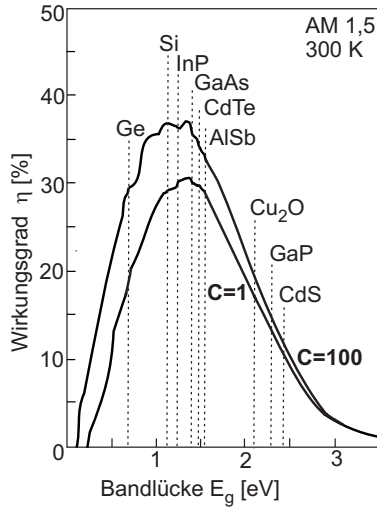


Abbildung 3.3: Theoretische Wirkungsgrade von Solarzellen mit Absorbermaterialien unterschiedlicher Bandlücke. Die beiden Kurven entsprechen einer Beleuchtung mit Sonnenlicht AM 1,5 in einfacher ($C=1$) bzw. tausendfacher Konzentration ($C=1000$) [1].

sich eine direkt messbare Spannung auf, die sogenannte „offene Klemmspannung“ V_{oc} . Aus den Gleichungen 3.1 und 3.2 ergibt sich:

$$j_{ph} - j_0 \cdot (e^{(qV_{oc}/Ak_BT)} - 1) = 0 \quad (3.4)$$

woraus sich durch Umformung leicht V_{oc} bestimmen lässt:

$$V_{oc} = \frac{Ak_BT}{q} \cdot \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1\right) \approx \frac{Ak_BT}{q} \cdot \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0}\right) \quad (3.5)$$

Die Näherung ergibt sich aus der Annahme $j_{ph} \gg j_0$.

Der Betrag der offenen Klemmspannung entspricht der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (siehe auch Abbildung 2.16). Da der maximale Wert für diese Aufspaltung von der Energielücke des Halbleiters abhängig ist, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der maximalen Photospannung und der Bandlücke des Absorbers.

Der Wirkungsgrad der Solarzelle η ergibt sich aus dem Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung P_{el} zur eingestrahnten Lichtleistung P_L .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{P_L} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_L} \quad (3.6)$$

Die elektrische Leistungsdichte wird aus dem Produkt der abfließenden Stromdichte und der dabei anliegenden Spannung berechnet. Bei V_{max} und j_{max} ist die elektrische Leistungsdichte also maximal (siehe Abbildung 3.2 (rechts)). Das Verhältnis von $V_{max} \cdot j_{max}$ zu $V_{oc} \cdot j_{sc}$ definiert den „Füllfaktor“ FF . Dieser stellt ebenfalls eine wesentliche Kenngröße der Solarzelle dar. Die Lichtleistung hängt entscheidend vom Standort auf der Erde und der jeweiligen Bewölkung ab. Während die Lichtintensität im Weltraum ca. 135 mW/cm^2 [43] beträgt, ergibt sich durch Absorptionsprozesse in der Atmosphäre (Wasser, Sauerstoff usw.) eine deutlich geringe Intensität auf der Erde. Neben der Absorption beeinflusst auch der Einfallswinkel der Sonnenstrahlen die maximal erreichbare Lichtleistung. Dabei gilt: Je flacher der Einfallswinkel desto geringer die Beleuchtungsstärke. In Deutschland wird typischerweise von AM 1,5 (AM = air mass) ausgegangen, was, verglichen mit der kürzesten Wegstrecke durch die Atmosphäre (AM 1), der andert-halb-fachen Länge entspricht. Typischerweise wird hier ein Wert um etwa 85 mW/cm^2 [43]

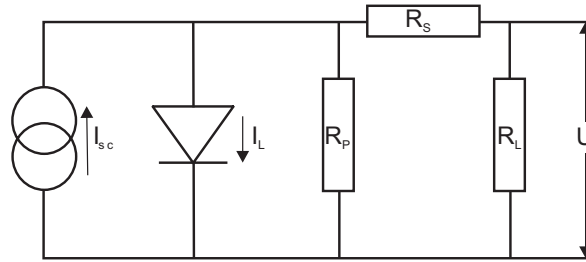


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild einer Solarzelle unter Berücksichtigung von Verlustprozessen. Dabei ist I_{sc} der Strom durch eine Stromquelle (Photostrom), I_L der Dunkelstrom des p/n-Übergangs, R_P ein Parallelwiderstand, R_S ein Serienwiderstand und R_L der beim Betrieb der Solarzelle bestehende Lastwiderstand.

erreicht.

Wie bereits erwähnt, wird die Abhängigkeit des Photostroms bzw. der Photospannung von der Bandlücke durch zwei gegenläufige Tendenzen bestimmt. Gemäß Gleichung 3.6 besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgrad und dem Produkt aus Photospannung und Photostrom. Aus diesem Grund ist sowohl für sehr kleine, wie für sehr große Bandlücken ein niedriger Wirkungsgrad zu erwarten. In Abbildung 3.3 ist der theoretische Wirkungsgrad von Solarzellen mit Absorbermaterialien unterschiedlicher Bandlücken dargestellt. Die in der Praxis erzielten Wirkungsgrade liegen teilweise erheblich unter den berechneten Werten. Verantwortlich dafür sind nicht berücksichtigte Verlustprozesse (Rekombination an Oberflächen und Korngrenzen, Auger-Rekombination etc.).

Abbildung 3.4 zeigt das Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Nach Gleichung 3.1 ergibt sich die Gesamtstromdichte j_{ges} aus dem Photostrom j_{ph} und der Dunkelstromdichte j_d des p/n-Übergangs. Im Schaltbild wird j_{ph} durch eine zusätzliche Stromquelle markiert, die dem Strom durch die p/n-Diode parallel geschaltet ist. R_S beschreibt die Verluste durch Serienwiderstände, die beispielsweise eine Folge der beschränkten Leitfähigkeit des Absorbers oder generell von Kontaktwiderständen sein können. Die physikalische Bedeutung des Parallelwiderstands R_P ist durch Rekombinationsprozesse und lokale Kurzschlüsse gegeben.

3.2 Stand der Photovoltaik

Auf dem Gebiet der Photovoltaik sind zahlreiche unterschiedliche Solarzellensysteme Gegenstand technologischen und wissenschaftlichen Interesses. Die folgenden Ausführungen beschränken sich allerdings auf die derzeit wichtigsten Systeme. Für Informationen zu weiteren Solarzellentypen wie beispielsweise den photoelektrochemischen und organischen Solarzellen oder den Tandem- und Konzentrator-Zellen wird auf die Literatur verwiesen [40, 42, 43].

Tabelle 3.1: Vergleich der Leistungsdaten (ein/poly)kristalliner Silizium-Solarzellen mit denen unterschiedlicher Dünnschichtsolarzellentypen (a-Si, Cu(In,Ga)(Se,S)₂ und CdTe).

Material	max. Labor- wirkungsgrad	Modul- wirkungsgrad	Energie- rückzahlzeit	Lebens- dauer	Kosten [\$ / kWh]
c-Si	24,7 % [44]	≈ 20 % [44]	1–2 a	> 20 a	1–2
μc-Si	19,8 % [44]	15,3 % [44]	1 a	> 20 a	0,5
a-Si	12,7 % [45] ^{a)}	10–12 % [46]	0,5–1 a	?	0,2
CIGS	19,2 % [47]	13,4 % [44]	0,5–1 a	^{b)}	0,2 ^{c)}
CdTe	16,5 % [48]	10,7 % [44]	0,5–1 a	^{b)}	0,2 ^{c)}

^{a)} Unstabilisierter Wert

^{b)} Die bisherige Standzeit der produzierten Module ist noch sehr gering. Die Hersteller garantieren jedoch eine Lebensdauer von mindestens 20 Jahren.

^{c)} Projektierte Werte

3.2.1 Solarzellen auf Silizium-Basis

Betrachtet man die etwa 50 Jahre währende Geschichte der Photovoltaik, so ist diese eng mit dem Silizium als Absorbermaterial verknüpft. Das ist nicht verwunderlich, weist dieses Material doch zahlreiche Vorteile auf. Als zweithäufigstes Element in der Erdkruste ist es in nahezu unerschöpflichen Mengen vorhanden. Es ist nicht toxisch und durch die schützende Oxidschicht sehr korrosionsbeständig. Wegen ihrer Bedeutung in der Mikroelektronik ist die Siliziumtechnologie heute hoch entwickelt. Die Herstellung von Solarzellen auf Silizium-Basis hat jedoch einen entscheidenden Nachteil: als „indirekter Halbleiter“ besitzt Silizium eine geringe optische Absorption. Aufgrund der Impulserhaltung kann bei diesen Halbleitern ein Übergang vom Valenzband ins Leitungsband nur dann erfolgen, wenn neben dem Photon gleichzeitig ein zusätzliches Phonon beteiligt ist. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist im Vergleich zum direkten Übergang deutlich geringer, was sich in einem kleineren Absorptionskoeffizienten ausdrückt. Somit müssen die Absorberschichten trotz der mit 1,12 eV für photovoltaische Anwendungen nahezu idealen Bandlücke (siehe Abbildung 3.3) eine Dicke von mehreren hundert Mikrometern besitzen. Das Silizium muss dabei eine sehr hohe Reinheit aufweisen, damit die notwendigen Diffusionslängen zur effizienten Trennung der positiven und negativen Ladungsträger erreicht werden können. Diese Anforderung kann zwar durch die ausgereifte Siliziumtechnologie erfüllt werden, allerdings ist die damit verbundene aufwändige und energieintensive Prozessführung etwa um den Faktor zehn zu teuer (siehe Tabelle 3.1). Generell muss zwischen einkristallinen (c-Si) und polykristallinen (multi-/μc-Si) Silizium-Solarzellen unterschieden werden. Die amorphe Silizium-Solarzelle (a-Si) wird den Dünnschichtsolarzellen (siehe Abschnitt 3.2.2) zugeordnet, da hier infolge des höheren Absorptionskoeffizienten geringere Schichtdicken ausreichen. Die entsprechenden Energiewirkungsgrade für Zellen im Labor- und Modulmaßstab können Tabelle 3.1 entnommen werden. Die besten Wirkungsgrade wurden für einkristalline (auch monokristalline) Absorberschichten erreicht. Polykristalline Si-Solarzellen zeichnen sich gegenüber den einkristallinen Zellen durch ein größeres Kostenreduktionspotenzial infolge billigerer Herstellungsverfahren aus. Diesem Vorteil steht jedoch der Nachteil geringerer Wirkungsgrade gegenüber, was auf die zusätzlichen Korngrenzen zurückzuführen ist. Aufgrund struktureller Defekte (gebrochene Bindungen, Versetzungen etc.) und einer erhöhten Verunreinigungskonzentration können

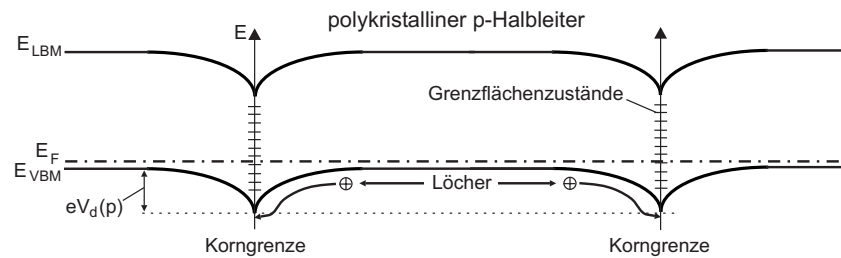


Abbildung 3.5: Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungstransport.

die Korngrenzen wie jede Grenzfläche lokalisierte Zustände in der Bandlücke aufweisen, welche als Rekombinationszentren für die generierten Ladungsträger wirken. Weiterhin können die Grenzflächenzustände, insofern sie geladen sind, die Entstehung von den Ladungsträgertransport behindernden Energiebarrieren bedingen. Die Korngrenzen stellen folglich in der Regel Senken für die Minoritäten sowie Barrieren für die Majoritätsladungsträger dar (siehe Abbildung 3.5). Die reduzierten Wirkungsgrade sind daher eine Folge des verringerten Parallelwiderstandes (zusätzliche Rekombination) und des vergrößerten Serienwiderstandes (eingeschränkter Ladungstransport).

3.2.2 Dünnschichtsolarzellen

Den sogenannten Dünnschichtsolarzellen werden heute aussichtsreiche Marktchancen eingeräumt. Verwendung finden polykristalline oder amorphe Halbleitermaterialien mit hoher Lichtabsorption und geeigneter Bandlücke, wodurch eine Reduzierung der erforderlichen Schichtdicke auf einige Mikrometer möglich ist. Aufgrund der geringeren Schichtdicken werden erheblich kleinere Diffusionslängen benötigt, weshalb ein höherer Verunreinigungsgrad der Materialien tolerierbar ist. Dies stellt einen enormen Kostenvorteil gegenüber der kristallinen Silizium-Solarzelle dar. Darüber hinaus erlaubt das „Fließband“-Verfahren, im Gegensatz zur etablierten Si-Wafertechnologie, eine kostengünstige Herstellung auf großflächigen Trägermaterialien wie Flachglas oder Metallfolie. Gleichzeitig können dadurch die einzelnen Zellen eines Solarmoduls monolithisch während des Produktionsprozesses in Serie verschaltet werden. Im Gegensatz zur Solarzelle aus polykristallinem Si oder anderen polykristallinen III-V-Halbleitern wie beispielsweise GaAs oder InP scheinen die Korngrenzen bei den verschiedenen polykristallinen Dünnschichtsystemen hinreichend passiviert zu sein. So lassen sich trotz sehr hoher Korngrenzdichte - die typische Korngröße beträgt etwa $1\ \mu\text{m}$ - relativ große Wirkungsgrade erzielen. Die genaue Ursache hierfür ist bisher noch nicht verstanden, möglicherweise spielt die stärkere Polarität der Bindung bei II-VI-Halbleitern eine Rolle.

Die effizientesten Dünnschichtsolarzellen werden zur Zeit aus Cu-Chalkopyrit-Halbleitern ($\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, kurz CIGS) hergestellt. Im Labormaßstab (ca. $1\ \text{x}\ 1\ \text{cm}^2$) wurde hierfür ein maximaler Energiewirkungsgrad von 19,2 % erreicht, für großflächige Module (etwa $3600\ \text{cm}^2$) werden Werte um 12 % [49] angegeben. Unglücklicherweise stammen die angegebenen Wirkungsgrade von unterschiedlich großen Modulen, wodurch diese nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Gleichzeitig zeigt dies aber auch, dass das Problem der großflächigen Herstellung („up-scaling“) noch nicht ausreichend gelöst ist und hier ein immenser technologischer Forschungsbedarf besteht. Der große Vorteil von CIGS-Solarzellen sind die unterschiedlichen Bandlücken der einzelnen Chalkopyrit-Verbindungen. Bei geeigneter Materialkombination ergeben sich dadurch hohe Quantenausbeuten (Verhältnis

aus generierten Ladungsträgern und Anzahl der einfallenden Photonen). Von Nachteil ist die Komplexität der (quaternären) Chalkopyrit-Verbindungen und die vergleichsweise langsame Prozessführung. Der maximale Laborwirkungsgrad der konkurrierenden CdTe-Dünnschichtsolarzelle liegt bei 16,4 %, mit den inzwischen kommerziell vertriebenen Modulen (60 x 120 cm) der Firma Antec werden typischerweise Werte um 6 - 7 % erzielt. Eine detaillierte Beschreibung der CdTe-Solarzelle findet sich in Kapitel 4. Ein weiteres Material zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ist, wie bereits zuvor erwähnt, das amorphe Silizium. Es bietet ähnlich wie CdTe und CIGS ein hohes Kostenreduktionspotenzial und findet schon seit Jahren Einsatz in Produkten der Gebrauchs- und Unterhaltungselektronik (Uhren, Taschenrechner usw.). Allerdings neigt das a-Si zur starken Alterung während des Betriebs. Diese optische Degradation ("Staebler-Wronski"-Effekt) führt zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrades um bis 50% in der Zeit nach der Erstinbetriebnahme. Aus diesem Grund werden in der Regel neben den Rekordwerten für „unstabilisiertes“ a-Si (z.Zt. 12,7 %) auch die „stabilisierten“ Werte angegeben. Hierbei werden die vielen gebrochenen Bindungen („dangling bonds“), die zahlreiche lokalisierte Zustände in der Bandlücke erzeugen, durch Wasserstoff-Atome abgesättigt („Hydrogenisierung“). Genau genommen existiert beim a-Si infolge der fehlenden Periodizität der Atomanordnung keine Energielücke, sondern es liegen ähnlich wie bei stark verunreinigten kristallinen Halbleitern sehr viele Zustände innerhalb der verbotenen Zone vor. Die Bandkanten beschreiben Schwellenenergien für lokalisierte bzw. delokalisierte Ladungsträger, die Energielücke wird daher auch als „Beweglichkeitslücke“ bezeichnet.

Im Vergleich zu den Si-Solarzellen sind die materialwissenschaftlichen Grundlagen von Dünnschichtsolarzellen bisher nur ansatzweise verstanden. Für eine erfolgreiche Etablierung auf dem Photovoltaik-Markt sind daher weitere Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet von essenzieller Bedeutung.

Kapitel 4

Die polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzelle

Die prinzipiellen Vorteile von Dünnschichtsolarzellen (siehe Kapitel 3.2.2) in Verbindung mit der überwiegend empirisch erfolgten Steigerung des Leistungspotenzials beim CdTe in den letzten Jahren hat die Firma ANTEC dazu veranlasst, in Deutschland eine Produktionslinie für CdTe-Solarmodule mit einer Jahreskapazität von 10 MW_p aufzubauen [50]. Bei dem derzeit garantierten Modulwirkungsgrad von 6 - 7 % ist dazu ein jährlicher Durchsatz von $\approx 100000 \text{ m}^2$ erforderlich. Dies belegt die Erfordernis möglichst einfacher und vor allem schneller Herstellungsprozesse, wie z.B. der Sputterdeposition oder der sogenannten „Close-Spaced-Sublimation“ (CSS). Die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen mit CdTe als Absorbermaterial begann vor etwa 30 Jahren infolge der Suche nach neuen Solarzellensystemen für die Raumfahrt. Es zeigte sich bald, dass für CdTe mit der bei Silizium-Solarzellen üblichen p/n-Diodenstruktur (Homodiode) nur relativ niedrige Wirkungsgrade zu erzielen sind. Dies wurde vor allem auf den hohen Absorptionskoeffizienten in Verbindung mit der hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zurückgeführt [43, 51]. Aus diesem Grund schlugen Bonnet et al. 1972 als Zellkonfiguration den heute üblichen p/n-Heteroübergang, bestehend aus n-CdS und p-CdTe, vor [52]. Das CdS besitzt eine große Bandlücke von 2,42 eV, wodurch es für einen Großteil des Lichts durchlässig ist. Es wird aus diesem Grund auch als „Fenstermaterial“ bezeichnet. Die Photonen werden in der CdTe-Schicht absorbiert und die generierten Ladungsträger durch das Feld am p/n-Kontakt getrennt. Gefördert von der Energiekrise in den 70er Jahren setzte eine rasche Weiterentwicklung der CdTe-Solarzelle ein. Bereits zu Beginn der 80er Jahre konnten Wirkungsgrade um 8 - 10 % erzielt werden [53]. Allerdings fanden hierbei meist p-dotierte CdTe-Einkristalle als Absorbermaterial Verwendung. Aus Kostengründen wurden in den vergangenen Jahrzehnten einige neue Verfahren zur Herstellung polykristalliner CdTe- und CdS-Schichten etabliert. Hierzu zählen u.a. die von ANTEC eingesetzte CSS-Abscheidung [42, 50, 51], die Elektrodeposition [42, 51, 54], die chemische Badabscheidung [48, 55, 56], die Kathodenzerstäubung [57], die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) [58] und das Siebdruck-Verfahren [43, 51]. Ein Überblick über die in den letzten Jahrzehnten untersuchten unterschiedlichen Zellkonfigurationen mit den entsprechenden Kenndaten findet sich bei Bube [42], ein Vergleich der unterschiedlichen Depositionsverfahren bei Birkmire [59]. Obwohl für CdTe-Solarzellen ein theoretischer Wirkungsgrad um 30 % (siehe Abbildung 3.3) zu erwarten ist, konnte bisher lediglich ein maximaler Laborwert von 16,4 % erzielt werden. Durch eine empirische Vorgehensweise kann das Leistungsvermögen der CdTe-Solarzelle nur noch bedingt optimiert werden. Zur Steigerung des Wirkungsgrades ist stattdessen ein grundlegendes Verständnis für die Funktionsweise und den Herstellungsprozess unabdingbar. Unter Zu-

grundelegung der Literatur [60–65] sowie des aktuellen Forschungsprojektes im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt lassen sich diesbezüglich u.a. folgende Arbeitsschwerpunkte definieren:

- ◊ Reduzierung der CdS-Schichtdicke mit dem Ziel einer erhöhten Quantenausbeute und somit eines höheren Photostroms.
- ◊ Untersuchung alternativer Frontkontaktmaterialien wie z.B. Cd_2SnO_4 [56].
- ◊ Reduzierung der CdTe-Schichtdicke, um insbesondere den Serienwiderstand der Zelle zu verringern, was eine Verbesserung des Füllfaktors zur Folge hätte. Ferner könnten dadurch die Kosten weiter gesenkt werden.
- ◊ Besseres Verständnis der Dotierungsmechanismen in CdTe.
- ◊ Einfluss des CdCl_2 -Aktivierungsprozesses auf die elektronischen Eigenschaften.
- ◊ Systematische Untersuchung des Frontkontaktes hinsichtlich der Auswirkungen der Gitterfehlanpassung sowie der Interdiffusionsprozesse auf die elektronischen Kontakteigenschaften. Außerdem sollte durch eine geeignete Morphologie des CdS an der Heterogrenzfläche ein grobkörniges Aufwachsen der CdTe-Absorberschicht ermöglicht werden.
- ◊ Einfluss der Korngrenzen im Hinblick auf mögliche Rekombinationszentren für Ladungsträger, die Beeinflussung des Ladungstransports durch Korngrenzpotenziale sowie Diffusionskanäle für den Materialtransport.
- ◊ Grundsätzliches Verständnis für die chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften aller auftretenden Grenzflächen.
- ◊ Klärung des Bandverlaufs für den gesamten Bereich der Solarzelle.
- ◊ Verbesserung der Rückkontakteigenschaften. Hierbei sollte vor allem eine Vermeidung des nasschemischen Ätzschrittes, der in der Regel vor der Abscheidung des eigentlichen Rückkontaktmaterials erforderlich ist, erreicht werden. Darüber hinaus müssen systematisch alternative Materialien bzw. Materialsysteme in Bezug auf deren Kontakteigenschaften (\rightarrow Ohm'sche Kontakte) und Alterungsbeständigkeit untersucht werden.

Eine Hemmschwelle für die Markteinführung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen stellt sicherlich das enthaltene toxische Schwermetall Cadmium dar. Studien belegen jedoch, dass das Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt durch die Herstellung und den Betrieb von CdTe-Solarzellen als gering einzuschätzen ist [60, 66]. Auf Dauer ist allerdings die Einführung eines geeigneten Recyclingsystems unerlässlich.

4.1 Aufbau der CdTe-Solarzelle

Die in Abbildung 4.1 gezeigte Schichtanordnung entspricht der Zellkonfiguration der Firma ANTEC. Während die p/n-Heterodiode, bestehend aus n-CdS und p-CdTe, die heute übliche Materialkombination darstellt, existiert für den Rückkontakt eine Vielzahl unterschiedlicher „Präparationsrezepte“ (siehe Abschnitt 4.2). Bei der sogenannten „Superstrat-Konfiguration“ beginnt der Schichtaufbau mit dem Frontkontakt und der Lichteinfall erfolgt durch das Glassubstrat. Im Gegensatz dazu werden bei Zellen in „Substrat-Konfiguration“ die Schichten auf dem metallischen Rückkontakt abgeschieden. Beide Wege der Herstellung haben ihre individuellen Vor- und Nachteile [51]. So zeigen sich beispielsweise für die Superstrat-Konfiguration morphologische Unzulänglichkeiten an der Heterogrenzfläche (kleinkristallines Kornwachstum). Dennoch hat sich diese heute weitgehend durchgesetzt, was in erster Linie auf bessere Rückkontakteigenschaften

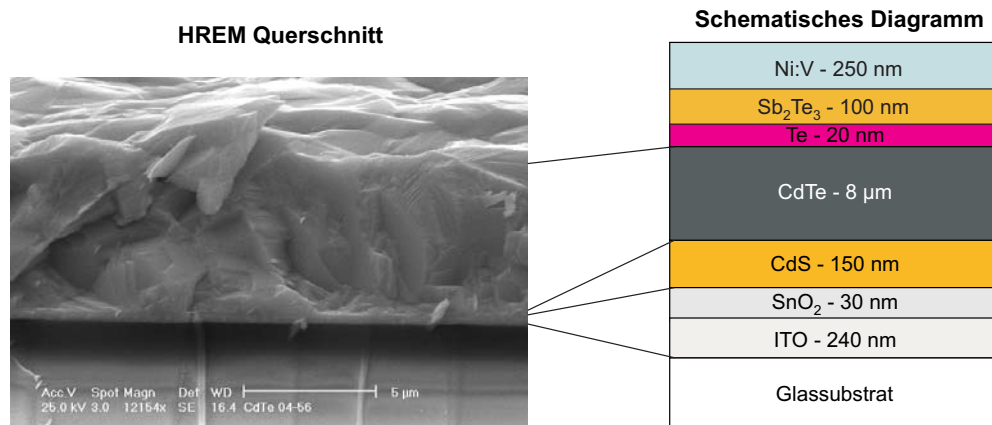


Abbildung 4.1: Querschnitt einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle in der Superstrat-Konfiguration: **(links)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle von ANTEC (ohne Rückkontakt); **(rechts)** Schematische Darstellung der Teilschichten.

zurückzuführen ist [67]. Für aktuelle Forschungsaktivitäten von Romeo et al. [68], welche die Entwicklung flexibler CdTe-Dünnschichtsolarzellen zum Ziel haben, ist die Superstrat-Konfiguration ebenfalls von Vorteil.

Ein umfassender Literaturüberblick ist für die Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit in einen gesamtwissenschaftlichen Rahmen unverzichtbar. Aus diesem Grund wird im Folgenden gemäß der Vorgaben aus der Literatur die Bedeutung der einzelnen Schichten und Grenzflächen für die Funktionsweise der CdTe-Dünnschichtsolarzelle erläutert und ein vorläufiges Bandenergiediagramm vorgestellt. Eine Beschreibung des aktuellen Stands von Wissenschaft und Technik hinsichtlich der Rückkontaktbildung erfolgt besonders detailliert in Abschnitt 4.2.

4.1.1 TCO-Frontkontakt und CdS-Fensterschicht

TCO-Frontkontakt

Zur Erzielung hoher Quantenausbeuten und Kurzschlussströme wird für die transparent leitenden Oxide (TCO) eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Bereich von über 90 % bei einem geringen Flächenwiderstand ($5 - 10 \Omega/\text{cm}^2$) angestrebt [62]. Sowohl das mit Fluor dotierte SnO₂ (SnO₂:F) als auch das Sn-dotierte In₂O₃ (ITO) erfüllen diese Anforderungen. In der Literatur werden die individuellen Vorteile beider Oxide kontrovers diskutiert [56, 69, 70]. Das ITO ist vergleichsweise teuer und besitzt zudem eine geringere Temperaturbeständigkeit als das SnO₂ [61]. Dennoch wird es aufgrund seiner hervorragenden Transparenz und Leitfähigkeit häufig in CdTe-Solarzellen verwendet. Dazu muss jedoch auf das ITO eine zusätzliche, undotierte SnO₂-Schicht abgeschieden werden. Diese verhindert als Barrierschicht die Diffusion von Na- oder In-Atomen zum Heterokontakt [71]. Na und vor allem In wirken als Donatoren in CdTe [72] und würden somit die p/n-Diodencharakteristik negativ beeinflussen. In der Literatur wird auch das Al-dotierte ZnO (ZnO:Al) für den Frontkontakt diskutiert, da dieses ebenfalls die erforderlichen physikalischen Eigenschaften aufweist [73]. Während das kostengünstige ZnO in der CIGS-Dünnschichtsolarzelle standardmäßig als Frontkontaktmaterial eingesetzt wird, ist seine Verwendung für die CdTe-Solarzelle aufgrund der nicht ausreichenden chemischen

Beständigkeit nur eingeschränkt möglich. So führen die hohen Prozesstemperaturen nach der Abscheidung des Frontkontaktes zu chemischen Reaktionen zwischen dem ZnO und der CdS-Fensterschicht [69]. Eine aktuelle Studie von Gupta et al. [73] zeigt allerdings, dass sich durch niedrigere Temperaturen während des Herstellungsprozesses durchaus Wirkungsgrade um 14 % erzielen lassen. Darüber hinaus gilt ZnO als ideales Frontkontaktmaterial für die Substrat-Konfiguration. Eine aussichtsreiche Materialalternative ist Cd_2SnO_4 (CTO) in Verbindung mit einer Zn_2SnO_4 -Pufferschicht [48, 56]. Bisher konnten sowohl für CdTe-Dünnschichtsolarzellen mit einem SnO_2 -Frontkontakt [74] als auch für solche mit einem ITO- [75] oder CTO-Kontakt [48] Wirkungsgrade um 16 % realisiert werden.

CdS-Fensterschicht

Die CdS-Fensterschicht hat großen Einfluss auf die Eigenschaften der CdTe-Solarzelle [60, 62]. CdS-Schichten wachsen unabhängig vom jeweiligen Depositionsverfahren n-dotiert auf und besitzen eine ausreichende Leitfähigkeit. Da trotz der großen Bandlücke ein Teil des blauen Spektralbereiches vom CdS absorbiert wird, sollte dessen Schichtdicke möglichst gering sein. Andererseits wurden für Zellen mit sehr dünnen CdS-Schichten kleine Werte für die offene Klemmspannung sowie für den Füllfaktor beobachtet. Dies ist auf eine inhomogene Schichtmorphologie in Verbindung mit der Entstehung sogenannter „Pinholes“ zurückzuführen [60]. Außerdem haben die folgenden Prozessierungsschritte, wie beispielsweise die CdCl_2 -Behandlung, ohnehin eine Verringerung der effektiven Schichtdicke zur Folge. So wurde gezeigt, dass sich infolge von Interdiffusionsvorgängen ein Mischbereich bestehend aus $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ an der CdS/CdTe-Grenzfläche ausbildet. Dieser weist eine veränderte Bandlücke auf [76]. Die Auswirkungen dieser Mischzone auf die Zellcharakteristik werden in der Literatur intensiv diskutiert. In den Übersichtsartikeln von Durose et al. [62] und Dobson et al. [77] sowie bei Bube [42] finden sich eine Vielzahl von Verweisen zu diesem Thema. Zudem wurden im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt eine Dissertation und eine Diplomarbeit angefertigt, in denen die elektronischen, chemischen und morphologischen Eigenschaften der CdS/CdTe-Grenzfläche vor und nach diversen Behandlungsschritten explizit beschrieben werden [78, 79]. In diesem Zusammenhang war auch die SnO_2 /CdS-Grenzfläche Gegenstand intensiver Untersuchungen. Hier wird in Übereinstimmung mit der Literatur [80] gezeigt, dass diese Grenzfläche die Leistungsfähigkeit der Solarzelle nicht merklich beeinflusst. Allerdings liegt das Fermi-niveau durch das Fermi-level-pinning an der SnO_2 -Oberfläche etwa 0,25 eV unterhalb des Leitungsbandes, was eine effektive Barriere für den Transport der Majoritätsladungsträger darstellt. Zudem berichtet Fritsche [78] von einer beträchtlichen Cd-Diffusion in das SnO_2 infolge des Aktivierungsschrittes. Dies hat eine Verminderung der SnO_2 -Bandlücke zur Folge. Die Auswirkungen dieses Diffusionsvorganges auf die Eigenschaften der Solarzelle sind noch nicht geklärt. Versuche, die p/n-Diode direkt aus der Kombination n-ITO/p-CdTe und somit ohne CdS-Fensterschicht zu erzeugen, führten zu Wirkungsgraden von maximal 10 % [81]. Im Allgemeinen wird das auf die Diffusion des Indiums in den Absorber zurückgeführt. Ergebnisse von Klein et al. [82, 83] belegen zudem, dass auch für ITO-Oberflächen Fermi-level-pinning zu beobachten ist. Dadurch ergibt sich für die ITO/CdTe-Grenzfläche trotz der geringen Leitungsbanddiskontinuität von $\approx 0,1$ eV ein Grenzflächendipol, der die Lage des Fermi-niveaus festlegt. Es resultiert ein Abstand des Fermi-niveaus vom Leitungsbandminimum von 0,7 - 1,0 eV, was eine relativ große Barriere für den Transport der Majoritätsladungsträger über die Grenzfläche darstellt. Dieses

Beispiel zeigt, dass letztendlich nicht die Bandoffsets, sondern die Lage des Fermi-niveaus im Kontaktbereich für den Stromfluss entscheidend ist.

4.1.2 CdTe-Absorberschicht

Wie bereits zuvor erwähnt, kann die CdTe-Absorberschicht durch eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren hergestellt werden. Entscheidend für das Leistungsvermögen der Zelle ist aber vielmehr die Nachbehandlung des CdTe durch einen sogenannten „Aktivierungsschritt“ in einer Chlor-Atmosphäre. Die Aktivierung kann entweder durch Eintauchen in eine CdCl_2 -Lösung in Verbindung mit einem darauf folgenden Heizschritt [55] oder durch Tempern des CdTe in einer CdCl_2 -Atmosphäre durchgeführt werden [84, 85]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, im UHV zunächst eine CdCl_2 -Schicht auf das CdTe abzuscheiden und die Proben im Anschluss an Luft zu erhitzen [86]. Typischerweise sind für den Prozess Temperaturen um 400°C erforderlich. Bis heute ist nicht verstanden, ob zur Aktivierung Sauerstoff oder Luft erforderlich sind. Die Auswirkungen dieses Nachbehandlungsschrittes auf die zuvor abgeschiedenen Schichten und deren Grenzflächen wurden in zahlreichen Studien untersucht. Die entsprechenden Literaturangaben finden sich in der bereits zuvor angeführten Veröffentlichung von Durose et al. [62] sowie in der Dissertation von Fritsche [78].

Es wurde für die CdTe-Schichten eine Rekristallisation und Kornwachstum beobachtet [86, 87]. Dies gilt nicht für die mittels CSS deponierten Schichten, da sich diese ohnehin schon durch relativ große Körner ($2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) auszeichnen [55, 88, 89]. Des Weiteren führen die mit der Aktivierung einhergehenden Interdiffusionsprozesse zur Bildung der Mischphase $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ an der CdS/CdTe -Grenzfläche (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Absorberschicht sind dagegen bis heute nicht eindeutig geklärt. Es wird eine Passivierung elektronischer Zustände an den Korngrenzen sowie am Heterokontakt vermutet, was mit einer verminderten Ladungsträgerrekombination verbunden wäre [65, 90]. Während in der Literatur im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass die Aktivierung zudem eine stärkere p-Dotierung des CdTe zur Folge hat („type conversion“) [91, 92], wird in einer aktuellen Studie [85] von einem gegenläufigen Trend berichtet. Chlor kann in CdTe sowohl als Donator als auch als Akzeptor wirken [72, 91, 93]. Offensichtlich spielen hier die jeweiligen Präparationsbedingungen eine wichtige Rolle. Die große Gitterfehlانpassung am CdS/CdTe -Heterokontakt beeinflusst das Nukleationsverhalten der aufwachsenden CdTe-Schicht [86]. So sind aufgrund des kleinkristallinen Kornwachstums an der Grenzfläche CdTe-Schichtdicken $> 5\text{ }\mu\text{m}$ erforderlich, um durch Pinholes verursachte Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt zu vermeiden. Diese Schichtdicke entspricht etwa dreimal dem zur Lichtabsorption erforderlichen Wert und führt außerdem zu einer beträchtlichen Erhöhung des Serienwiderstandes, da CdTe nur eine begrenzte Leitfähigkeit aufweist. Derzeit beschäftigen sich daher zahlreiche Studien mit den Möglichkeiten zur Reduzierung der CdTe-Schichtdicke [94, 95].

4.1.3 Bandenergiediagramm

Die verschiedenen Grenzflächen einer Solarzelle bestimmen maßgeblich die Funktionsweise. Während die Bandverläufe von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bisher stets indirekt aus elektrischen Messungen bestimmt wurden, können mit Hilfe der Photoemission die Kontakteigenschaften der einzelnen Grenzflächen direkt und unabhängig voneinander studiert werden. In Abbildung 4.2 ist das Bandenergiediagramm einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle mit technologisch relevantem Schichtaufbau dargestellt. Grundlage hierfür sind die Pho-

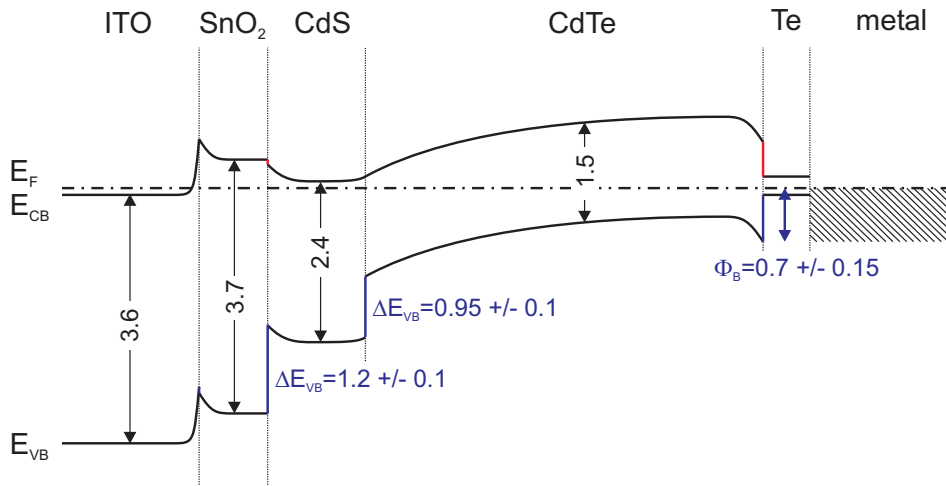


Abbildung 4.2: Bandenergiediagramm der CdTe-Dünnschichtsolarzelle. Alle Werte sind in eV angegeben.

toemissionsuntersuchungen von Fritsche et al. [63, 78, 96–99]. Der Wert für die Barriere am CdTe/Te-Rückkontakt Φ_B resultiert aus eigenen Messungen (siehe Abschnitt 6.1). Der CdS/CdTe-Heterokontakt zeichnet sich durch eine sehr kleine Barriere für den Transport der Elektronen im Leitungsband aus und ist somit unter elektronischen Gesichtspunkten nahezu ideal für die Solarzelle. Die SnO₂/CdS-Grenzfläche ist durch eine Barriere von $\approx 0,25$ eV bestimmt, welche allerdings den Transport der Majoritäten nicht maßgeblich behindert. Die relativ große Barriere an der CdTe/Te-Grenzfläche dagegen verdeutlicht, dass hinsichtlich der Rückkontakteigenschaften ein großes Entwicklungspotenzial besteht.

4.2 Der Rückkontakt - Stand von Wissenschaft und Technik

Für die Funktionsweise einer Solarzelle ist die verlustfreie Kontaktierung der Absorberschicht essenziell. Wie bereits zuvor erwähnt, ist dies bisher für den transparenten Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle in ausreichendem Maße gelungen. Anders als in anderen Solarzellensystemen stellt jedoch die Präparation Ohm'scher Rückkontakte im Falle des CdTe ein großes Problem dar. Dies ist im Wesentlichen auf das große Ionisationspotenzial des CdTe ($\approx 5,8$ eV [63]) zurückzuführen. Zur Herstellung eines Ohm'schen Kontaktes muss daher nach dem Schottky-Modell (siehe Abschnitt 2.2.1) die Austrittsarbeit des Metalls größer sein als die des p-CdTe ($> 5,6$ eV). Zudem sollten an der Grenzfläche keine chemischen Reaktionen ablaufen. Da solche Metalle nicht existieren und CdTe-Oberflächen darüber hinaus ein von der jeweiligen Oberflächenbehandlung abhängiges „Fermi-level-pinning“ (siehe Abschnitt 2.2.2) aufweisen [42, 100], entstehen an CdTe/Metall-Kontakten große Barrieren ($> 0,6$ eV) für den Ladungstransport über die Grenzfläche (siehe Abbildung 4.4(a)). In der Literatur findet sich eine Vielzahl experimenteller Studien, in denen mögliche Einflussfaktoren auf die Barrierenhöhe diskutiert werden [100–108]. Hierzu zählen neben der Austrittsarbeit des Metalls u.a. Grenzflächenzustände, Interdiffusionsprozesse oder chemische Reaktionen bei der Kontaktbildung.

Mittels Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden [109–113], dass das sogenannte „roll-over“-Phänomen bei Strom-Spannungs-Messungen (siehe Abbildung 4.3) auf eine

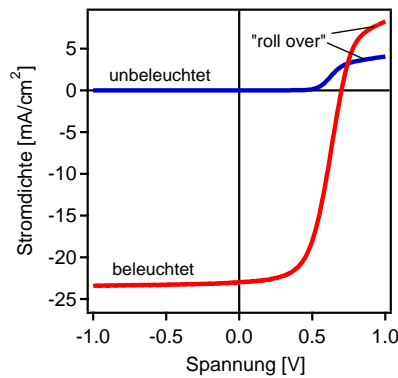


Abbildung 4.3: Strom-Spannungs-Kennlinie einer aktivierten CdTe-Dünnschichtsolarzelle [79]. Zur Rückkontaktbildung wurde das CdTe zunächst nasschemisch geätzt (siehe Abschnitt 5.2.2) und im Anschluss mit Gold bedampft.

sperrende Diode am Rückkontakt zurückzuführen ist. Diese führt zu einer Erniedrigung des Füllfaktors [110]. Im Folgenden werden die verschiedenen in der Literatur diskutierten sowie die technologisch relevanten Wege hinsichtlich einer mehr oder minder verlustfreien Rückkontaktbildung vorgestellt. Im Übersichtsartikel von Dobson et al. [77] findet sich eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Verfahren in Verbindung mit einer detaillierten Diskussion der Alterungsproblematik.

4.2.1 Materialien mit großer Austrittsarbeit

Das Halbmetall **HgTe** zeichnet sich durch eine Austrittsarbeit in der erforderlichen Größenordnung, eine ausreichende Leitfähigkeit und eine geringe Gitterfehlانpassung zum CdTe ($\approx 0,3\%$) aus [114]. Somit ist für das intensiv untersuchte System p-CdTe/HgTe ein Ohm'sches Verhalten zu erwarten. XPS-Untersuchungen ergaben allerdings eine Valenzbanddiskontinuität von etwa $0,35\text{ eV}$ [115–117]. Dies steht auch im Widerspruch zur sogenannten „common anion rule“ [118]. In diesem phänomenologischen Modell wird davon ausgegangen, dass die Lage des Valenzbandmaximums in Verbindungshalbleitern ausschließlich von der Elektronegativität des Anions bestimmt wird. Daher ist für den Kontakt zweier Verbindungshalbleiter mit dem gleichen Anion eine gegen null gehende Valenzbanddiskontinuität zu erwarten. In späteren theoretischen Rechnungen konnte jedoch der experimentell ermittelte Wert bestätigt werden [119, 120]. Die sperrende Barriere am CdTe/HgTe-Kontakt wird dabei häufig mit dem Auftreten von Grenzflächenzuständen erklärt [119]. Wei et al. [120] dagegen begründen den Valenzbandsprung mit den unterschiedlichen Energien und räumlichen Ausdehnungen der d-Orbitale der Kationen. Im Energieschema äußert sich dies dadurch, dass die Kationen mit flacheren d-Bändern die p-Bänder des Anions weiter nach oben schieben („p-d-Abstoßung“). Im Falle von Hg und Cd weist das Hg 5d-Orbital eine geringere Energie und eine größere Delokalisierung auf als das Cd 4d-Orbital. Dadurch liegt im HgTe eine stärkere p-d-Abstoßung vor, das Valenzbandmaximum verschiebt sich weiter nach oben und es entsteht eine Valenzbanddiskontinuität. Allerdings konnten für einen graduellen Übergang an der Grenzfläche mit einer gitterangepassten Verbindung der Form HgCdTe geringe Kontaktwiderstände und somit Ohm'sches Verhalten beobachtet werden [121]. Die Herstellung solcher Kontakte ist jedoch mit einem technologisch hohen Aufwand verbunden. Eine einfachere Alternative stellt das „Standardrezept“ von NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) dar [122]. Hier wird das CdTe zunächst nasschemisch vorbehandelt (siehe Abschnitt 4.2.2) und anschließend mit einer leitfähigen Paste bestrichen. Diese Paste setzt sich aus Graphit (90 %) und HgTe (10 %) zusammen. Alternativ kann dem HgTe noch Cu beigemischt wer-

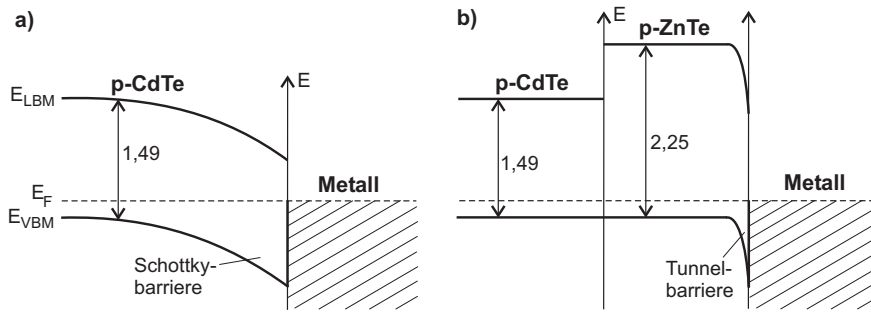


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Bandanpassung für einen p-CdTe/Metall-Schottky-Kontakt (a) sowie einen p-CdTe/p-ZnTe/Metall-Tunnelkontakt (b).

den [55]. Nach einem Tempersschritt von 20 min bei 280°C in einer He-Atmosphäre wird die Rückkontaktbildung mit einer Ag-Paste abgeschlossen. Eine aktuelle Studie [123] belegt mittels TEM-Untersuchungen (Transmission Electron Microscopy), dass bei diesem Herstellungsprozess eine dünne, epitaktische $Hg_xCd_{1-x}Te$ -Schicht an der Grenzfläche gebildet wird. Mit diesem Verfahren werden die höchsten Wirkungsgrade erzielt [48, 74]. Problematisch ist jedoch die geringe Stabilität dieser Rückkontakte, was auf die hohe Beweglichkeit der Hg-Atome im CdTe-Gitter zurückzuführen ist [77].

Für **ZnTe** im Kontakt zu CdTe kann ebenfalls gemäß der common anion rule ein geringer Valenzbandsprung erwartet werden. In der Tat ergeben die theoretischen und experimentellen Untersuchungen für dieses System übereinstimmend einen relativ geringen Valenzbandsprung im Bereich 0-0,1 eV [120, 124]. ZnTe ist zwar ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke (2,25 eV [125]), es hat jedoch im Vergleich zum CdTe den großen Vorteil, dass es sich deutlich leichter hoch p-dotieren lässt [126]. Dadurch besteht die Möglichkeit, das Problem der Schottky-Kontaktbildung an der Grenzfläche zum Metall zu umgehen, da eine sehr hohe Dotierung eine schmale Barriere zur Folge hat, die durchtunnelt werden kann (siehe Abschnitt 2.3.1). Die schematische Bandanpassung für einen solchen p-CdTe/p-ZnTe/Metall-Kontakt ist in Abbildung 4.4(b) gezeigt. Dabei hat diese Schichtstruktur außerdem den Vorteil, dass nicht zwingend die Herstellung p-dotierten CdTe erforderlich ist. Die Solarzelle besteht dann aus einer n-CdS/i-CdTe/p-ZnTe-Heterostruktur (p/i/n-Struktur) [42]. Erste Experimente mit Cu-dotiertem ZnTe wurden von Nouhi et al. [127] durchgeführt. Hierbei konnten Wirkungsgrade um 9 % erreicht werden. Cu wirkt im ZnTe als Akzeptor, insofern es auf Zn-Gitterplätzen sitzt. Das in der Regel zur Abscheidung verwendete Magnetron-Sputterverfahren führt zu einer leichten Zn-Verarmung, wodurch mehr mit Cu-Atomen zu besetzende Zn-Leerstellen zur Verfügung stehen [128]. Für den Tunnelprozess an der Grenzfläche p-ZnTe/Metall sind effektive Dotierkonzentrationen $\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erforderlich [38]. Um diese zu erreichen, muss dem ZnTe eine Cu-Menge von 2-6 % zugesetzt werden. Die geringe Dotiereffizienz ist möglicherweise auf Kompensationseffekte oder die Bildung von Sekundärphasen wie CuTe oder Cu_2Te zurückzuführen [129]. Der hohe Cu-Anteil stellt zugleich ein Problem für die Stabilität der Solarzelle dar, da nicht substitutionell eingelagerte Cu-Atome leichter durch die CdTe-Absorberschicht bis zur Heterogrenzfläche diffundieren können. Die Alterungsproblematik infolge der Cu-Diffusion wird in Abschnitt 4.2.2 im Detail erörtert. Derzeit werden für Solarzellen mit einem ZnTe:Cu/Ti-Rückkontakt Wirkungsgrade um 11 % erreicht [130]. Hierbei wird die mittels CSS abgeschiedene CdTe-Schicht zunächst durch Io-

nenbeschuss vorbehandelt und im Anschluss die Schichten zur Rückkontaktbildung durch Sputterdeposition aufgebracht. Ein weiteres Problem dieser Schichtanordnung stellt offenbar die Legierungsbildung an der ZnTe:Cu/Ti-Grenzfläche dar [130]. Eine andere Möglichkeit der Herstellung von p-ZnTe bietet der substitutionelle Einbau von N-Atomen auf Te-Gitterplätzen. Die besten Dotierkonzentrationen um 10^{20} cm^{-3} wurden bisher von Baron et al. erreicht [131]. Die dazu verwendete Molekularstrahlepitaxie (MBE) ermöglicht die gezielte Einstellung des erforderlichen Zn-Überschusses, während simultan mit Hilfe einer Plasma-Quelle Stickstoff-Atome erzeugt und somit in das ZnTe-Gitter eingebaut werden können. Zur Gewährleistung einer hohen Dotiereffizienz sind Substrattemperaturen $> 300^\circ\text{C}$ erforderlich. Versuche ZnTe:N durch reaktives Magnetron-Sputtern herzustellen, führten lediglich zu Dotierkonzentrationen im Bereich von 10^{18} cm^{-3} [132–134]. Für die besten Zellen mit einem ZnTe:N/Ni-Rückkontakt wurden bisher Wirkungsgrade um 10 % erzielt [132, 134].

4.2.2 Erzeugung einer p^+ -Schicht

Ein anderer Weg zur Erreichung einer verlustfreien Kontaktierung am Rückkontakt stellt die Erzeugung einer schmalen Tunnelbarriere an der Grenzfläche p-CdTe/Metall dar. Dazu ist allerdings eine sehr hohe p-Dotierung des CdTe erforderlich. In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren zur Dotierung von CdTe vorgestellt. Ein Überblick dazu findet sich bei Bube [42]. Typischerweise liegen die höchsten Dotierkonzentrationen für p-dotiertes CdTe im Bereich 10^{17} cm^{-3} [42, 126]. Bei höheren Akzeptorkonzentrationen im Material erfolgt eine vollständige Kompensation. Zahlreiche Studien belegen, dass die Schwierigkeiten der ausreichenden p-Dotierung vor allem auf die sogenannte „Selbstkompensation“ durch intrinsische Defekte wie z.B. Leerstellen, Zwischengitteratome und Komplexanordnungen von Defekten und Dotieratomen („DX-Center“ und „AX-Center“) zurückzuführen sind [72, 93, 126, 135–140]. Außerdem kann die begrenzte Löslichkeit der Dotanden die Dotiereffizienz beschränken und zur Bildung von Ausscheidungen führen [72, 137]. Ab einer gewissen Dotierkonzentration tritt oftmals ein sogenannter „Autokompensationseffekt“ auf. Dabei besitzen die eingebauten Dotieratome einen amphoteren Charakter, d.h. sie können in Abhängigkeit des jeweiligen Gitterplatzes als Akzeptor oder als Donator wirken und sich somit gegenseitig kompensieren. [72, 93, 137]. Typische p-Dotanden in CdTe sind Au, Ag, Cu, Na, Li auf Cd-Gitterplätzen und Sb, As, P, N auf Te-Plätzen [72]. In Abbildung 4.5 findet sich eine Zusammenstellung der berechneten Aktivierungsenergien verschiedener intrinsischer und extrinsischer Punktdefekte in der Bandlücke des CdTe. Entscheidend für den Einbau auf die entsprechenden Gitterplätze ist ähnlich wie beim ZnTe das Te/Cd-Verhältnis, wobei Stöchiometrie-Abweichungen im Promille-Bereich ausreichend sind [42]. Durch eine gezielte Einstellung der Stöchiometrie kann jedoch die Dotierung auch ohne Fremdatome maßgeblich beeinflusst werden [141, 142]. So wirkt beispielsweise eine Cd-Leerstelle als Akzeptor, Cd-Atome auf Te-Plätzen bzw. Te-Atome auf Cd-Plätzen (antisites) dagegen als Donatoren [72, 142]. In einer theoretischen Studie von Berding [142] wird gezeigt, dass ein erhöhter Te-Partialdruck (Te-Überschuss) während der CdTe-Abscheidung mit der Bildung akzeptorartiger Cd-Leerstellen verbunden ist, die weitgehend von Te-antisites kompensiert werden. Umgekehrt führt die Deposition bei Cd-Überschuss zur einer erhöhten Konzentration an donorartigen Cd-Zwischengitteratomen, wodurch das Material in Abhängigkeit der jeweiligen Kompensation bevorzugt n-dotiert aufwächst. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Defektchemie die entscheidende Rolle bei

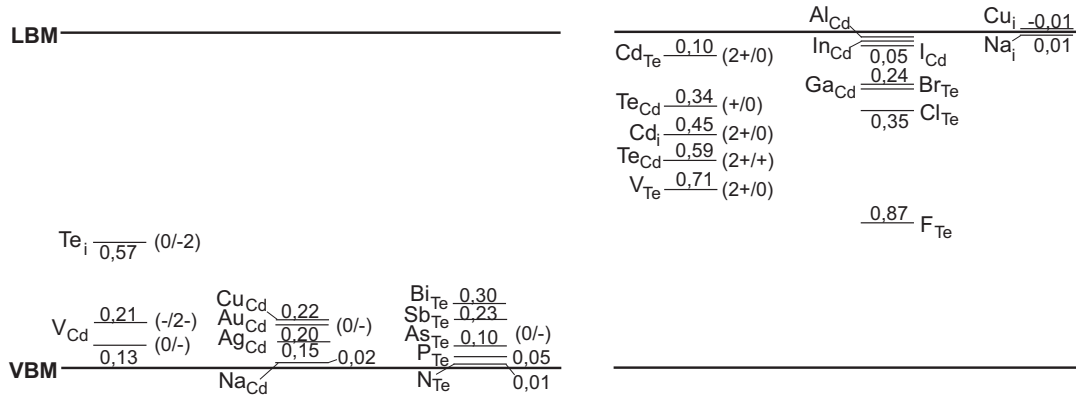


Abbildung 4.5: Berechnete Aktivierungsenergien unterschiedlicher extrinsischer und intrinsischer Punktdefekte in der Bandlücke des CdTe [72]. Dabei wirken die Defekte im **linken** Bild akzeptorartig, die im **rechten** Bild donorartig.

der Dotierung von CdTe spielt.

Vor der Abscheidung des eigentlichen Rückkontaktmaterials erfolgt in vielen Fällen eine **nasschemische Vorbehandlung** des Absorbermaterials [42, 51, 59, 60, 62, 65, 77]. Dadurch wird zum einen die Oxidschicht entfernt und zum anderen infolge eines selektiven Ätzangriffs eine Tellur-Anreicherung oder gar eine elementare Te-Schicht an der Oberfläche [122, 143–146] erzeugt. In der Regel finden entweder eine Brom-Methanol-Lösung (Br:CH₃OH) oder eine Mischung aus Salpeter- (HNO₃) und Phosphorsäure (H₃PO₄) (siehe Abschnitt 5.2.2) Verwendung. Es wird vermutet, dass die Tellur-Anreicherung in Verbindung mit der Entstehung von akzeptorartigen Cd-Leerstellen, die Ausbildung einer p⁺-Schicht zur Folge haben könnte [59, 77]. Niles et al. [144] dagegen gehen in ihrer PES-Studie davon aus, dass die Bildung der hoch p-dotierten elementaren Te-Schicht entscheidend für die guten Kontakteigenschaften ist [144]. Aufgrund seiner technologischen Relevanz [50] wurden die strukturellen, morphologischen und elektronischen Auswirkungen des Ätzprozesses auf die Rückkontaktbildung im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht. In Kapitel 6 erfolgt eine detaillierte Diskussion der eigenen Ergebnisse unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur. Ferner werden in Kapitel 8 die elektronischen und chemischen Eigenschaften der technologisch bedeutungsvollen **Sb₂Te₃-Zwischenschicht** erörtert.

Zusätzlich zum Ätzprozess kann die p-Dotierung des CdTe in der Nähe der Grenzfläche durch die Eindiffusion des Kontaktmaterials weiter erhöht werden [59, 60, 147]. Hohe Wirkungsgrade können durch die Verwendung **Cu-haltiger Rückkontakte** erreicht werden [48, 55, 56, 73, 77, 148]. Dabei wird das Cu in der Regel unterschiedlichen Materialien wie beispielsweise Graphit-Paste oder ZnTe beigemischt [55, 129]. Darüber hinaus können auch elementare Cu/Au-Schichten [73, 148–150] oder Cu_xTe-Verbindungen [151–153] auf das CdTe abgeschieden wurden. Durch einen anschließenden Tempersschritt diffundiert das Cu in das Absorbermaterial, wo es als Akzeptor zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration führt. Zudem bildet sich an der Grenzfläche eine leitfähige Cu₂Te-Grenzflächenphase aus [154, 155]. Allerdings führen die Cu-haltigen Rückkontakte zu einer Degradation der Zelle, was, wie bereits zuvor erwähnt, auf die weitere Diffusion des Cu in Richtung des Heterokontaktes zurückzuführen ist. Hierbei bewegen sich die Cu-Atome ausgehend vom Cu₂Te vor allem entlang der CdTe-Korngrenzen. Durch die Cu-Akkumulation an der

CdS/CdTe-Grenzfläche entstehen einerseits Rekombinationszentren, andererseits verursacht das Cu ein Umdotieren des n-CdS, was eine Verringerung von V_{oc} zur Folge hat. Folglich sind solche Kontakte, trotz deren hohen Effektivität, nicht für die Produktion von Solarmodulen verwendbar. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Studien zu dieser Problematik. Die entsprechenden Verweise können dem bereits zuvor angeführten Übersichtsartikel von Dobson et al. [77] entnommen werden. Aus aktuelleren Studien [156, 157], bei denen das Cu in der Graphit-Paste durch andere Elemente wie Sb, Ag, Ni, Pb, Hg oder Bi ersetzt wurde, geht hervor, dass hiermit zwar vergleichbare Wirkungsgrade erzielt werden können, die Zellstabilität jedoch nicht maßgeblich verbessert wird. Des Weiteren besteht eine Korrelation zwischen dem nasschemischen Ätzprozess und der Cu-Diffusion, da das elementare Te an der Oberfläche die Bildung des verhältnismäßig stabilen Metall-Tellurids begünstigt.

Ghosh et al. erreichten niedrige Kontaktwiderstände durch die chemische Badabscheidung einer mit Phosphor dotierten Nickel-Schicht (**Ni:P**) [158]. Dazu ist es allerdings erforderlich, die CdTe-Schichten vor der Deposition zunächst nasschemisch zu ätzen und nach erfolgter Schichtabscheidung bei etwa 250°C zu tempern. Begünstigt durch die Te-reiche CdTe-Oberfläche infolge des Ätzangriffs bilden sich an der Grenzfläche NiTe und NiTe₂, während ein Teil der Phosphor-Atome in das CdTe hineindiffundiert. Gleichzeitig wandelt sich das Ni:P an der Oberfläche in NiP₂ um. Die Austrittsarbeit dieser Verbindung entspricht etwa der von Au. Es wird vermutet, dass die Tellurid-Verbindungen häufig eine größere Austrittsarbeit als das entsprechende Metall aufweisen und somit im Vergleich eine geringere Barrierenhöhe zu erwarten ist [77]. Für Zellen mit einem NiTe₂-Rückkontakt wurden bisher Wirkungsgrade um 10 % erreicht [159]. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist sicherlich der aufwändige nasschemische Präparationsprozess, der sich nur bedingt auf die Herstellung großflächiger Module übertragen lässt.

Bisher konnte sich keines der zuvor beschriebenen Materialsysteme als Standardrezept für die Rückkontaktbildung etablieren. Zwar lassen sich für einige Systeme sehr hohe Wirkungsgrade erzielen, diese eignen sich allerdings aufgrund der eingeschränkten Alterungsbeständigkeit, immenser Prozesskosten oder der Toxizität der verwendeten Materialien im Allgemeinen nur bedingt für die Modulherstellung. Folglich besteht in dieser Hinsicht für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle im Gegensatz zu anderen, ausgereifteren Solarzellensystemen wie beispielsweise Si ein großes Entwicklungspotenzial. Hierauf beruht die Motivation zur Durchführung dieser Arbeit.

Experimentelles

Kapitel 5

Präparation und Analyse

Für die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Charakterisierung der chemischen und elektronischen Eigenschaften der präparierten Grenz- und Oberflächen von zentraler Bedeutung. Hierfür ist es erstrebenswert die Präparation und die Analyse der Proben nicht getrennt voneinander durchzuführen (siehe Abschnitt 5.1). Die Beschreibung der Probenpräparation erfolgt in Abschnitt 5.2, wobei neben der Substrataufbereitung und dem nasschemischen Ätzprozess vor allem die verwendeten Depositionsverfahren zur Schichtabscheidung im UHV und das Schichtwachstumsverhalten erläutert werden. In Kapitel 5.3 findet sich schließlich eine Übersicht über die verwendeten Methoden. Der Photoelektronenspektroskopie (PES) kommt in dieser Arbeit eine übergeordnete Bedeutung zu, weshalb deren Grundlagen in Abschnitt 5.3.1 besonders detailliert beschrieben werden.

5.1 Integration von Probenpräparation und Oberflächenanalyse

Die Analyse der chemischen und elektronischen Ober- und Grenzflächeneigenschaften von Halbleitern sowie Metallen erfordert definierte Präparations- und Analysebedingungen, die nur in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Umgebung gewährleistet sind. So weisen Proben, die zuvor an Luft gelagert bzw. transportiert wurden, stets störende Oxidschichten und Kontaminationen auf. Die elektronischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen reagieren besonders empfindlich auf Verunreinigungen. Hier reicht schon die Adsorption einer Spezies im Submonolagenbereich aus, um eine erhebliche Bandverbiegung zu verursachen [1]. Daher sollte für Experimente zur Charakterisierung der elektronischen Ober- bzw. Grenzflächeneigenschaften im gesamten UHV-System ein Basisdruck von $< 10^{-9}$ mbar vorliegen. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie lässt sich zeigen, dass bei diesen Druckverhältnissen unter der gleichzeitigen Annahme eines Haftkoeffizienten von eins und Raumtemperaturbedingungen die Zeit bis zur Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage eines Adsorbates 10^4 - 10^5 Sekunden beträgt [160], wodurch auch bei Experimenten über einen längeren Zeitraum hinweg adsorbatarme Oberflächen gewährleistet sind. Bei einem Kammerdruck von $\approx 10^{-6}$ mbar sinkt die Zeit bis zur Bildung einer Monolage auf eine Sekunde ab.

In der Regel werden im UHV durchgeführte Experimente als „in-situ“-Untersuchungen bezeichnet. Die Präparation und Analyse der Proben wird meist nicht in einer einzigen UHV-Kammer durchgeführt, da zum einen der Platz in der Messkammer beschränkt ist und zum anderen eine Kontamination vermieden werden soll. Daher wird die Messkam-

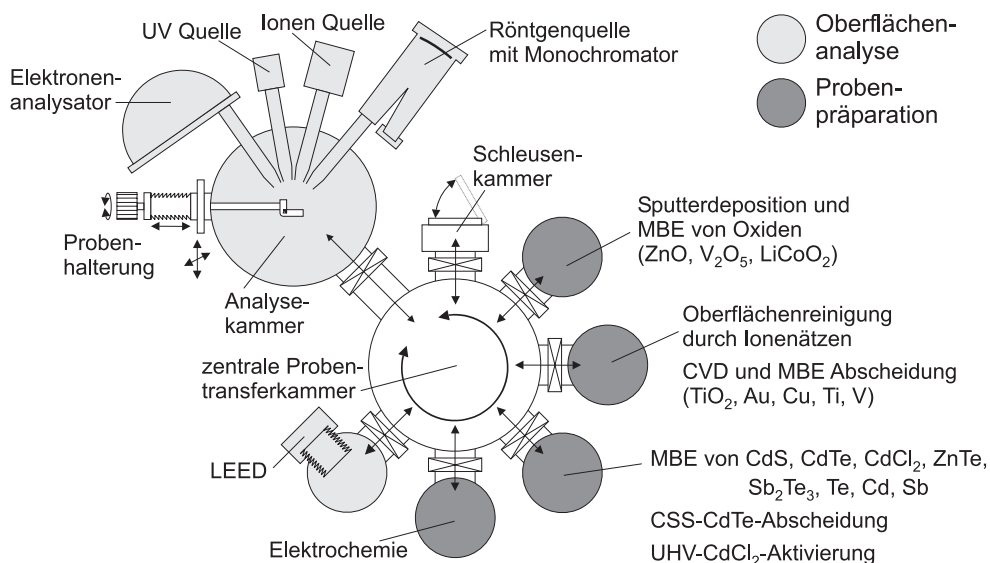


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des integrierten Probenpräparations- und Analysesystems.

mer über ein UHV-Transfersystem mit verschiedenen Präparationskammern verbunden, so dass ein Transferieren der Probe ohne Unterbrechung der Vakuumbedingungen möglich ist. Besonders flexibel ist hierbei die Anordnung der verschiedenen Kammern um eine zentrale, zyklische Verteilerkammer, durch die jede Kammer erreicht werden kann. Durch den platzsparenden, modularen Aufbau ist es möglich, einzelne Kammern zu modifizieren oder gar zu entfernen, ohne dabei den Messbetrieb zu behindern. Abbildung 5.1 zeigt die schematische Darstellung einer solchen Anlage wie sie im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt aufgebaut wurde. Die verschiedenen Präparationskammern sind hierbei so ausgelegt, dass unterschiedlichste Depositionsmethoden wie thermisches Verdampfen, CVD (engl. Abk. für chemische Gasphasenabscheidung) oder Kathodenzerstäubung mittels Plasmaentladung (Sputtern) eingesetzt werden können. Des Weiteren sind alle Präparationskammern mit Probenheizungen ausgerüstet, wodurch zum einen die Schichtabscheidung auch auf geheizte Substrate erfolgen kann und zum anderen diverse Temperschritte möglich sind. Mit Hilfe der Elektrochemie-Kammer können nasschemische Oberflächenbehandlungen in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden und die Proben im Anschluss ohne Luftkontamination direkt ins UHV-System überführt werden.

Das Kernstück der Analyseeinheit bildet das *PHI 5700 Multi-Technique-System* der Firma Physical Electronics, ein Photoelektronenspektrometer zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche. Die Funktionsweise eines solchen Spektrometers wird in Abschnitt 5.3.1 näher erläutert. Als Anregungsquellen für den Photoemissionsprozess dienen eine sogenannte Dualanoden-Röntgenröhre, die sowohl eine Al- als auch eine Mg-Anode aufweist, sowie eine separate Al-Anode mit Monochromator. Die Verwendung monochromatisierter Röntgenstrahlung führt zu einer erheblichen Verbesserung der spektralen Auflösung (< 400 eV). Werden bei der PES Röntgenquellen eingesetzt, so wird diese auch als röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) bezeichnet. Darüber hinaus ist die Analyseeinheit mit einer He-Gasentladungslampe ausgestattet, deren ultraviolettes Licht für die sogenannte Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) verwendet wird. Die Detektion der

Photoelektronen erfolgt mit Hilfe eines konzentrischen Halbkugel-Analysators (CHA). Während der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator bei den XPS-Messungen 45° beträgt, werden die UP-Spektren in Normalenemission (90°) aufgenommen.

Die ebenfalls in die Messkammer integrierte Ionenquelle ermöglicht durch ionenstrahlinduzierte Zerstäubung (auch Ionenätzen oder kurz Sputtern) einen kontinuierlichen Materialabtrag auf der Probenoberfläche in der Messposition, was neben der Entfernung von störenden Oxidschichten und Kontaminationen die Möglichkeit der Sputtertiefenprofilierung [161] mit sich bringt. Hierbei werden, in alternierender Reihenfolge, XP-Spektren von der Probenoberfläche aufgenommen und diese anschließend dem Ionenbeschuss ausgesetzt. Dadurch können Informationen über „vergrabene“ Grenzflächen gewonnen werden, was mit der PES aufgrund ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit normalerweise nicht möglich ist. Allerdings muss man bei der Interpretation solcher Experimente stets mögliche Artefakte durch den Sputterprozess berücksichtigen. Hierzu zählen neben der Generierung von elektronischen Defekten, auch die Zersetzung von chemischen Verbindungen durch präferenzielles Sputtern sowie eine Durchmischung und Aufräuhung der Oberfläche [162, 163].

Weitere in-situ-Experimente wurden am Elektronensynchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt. Der Einsatz von Synchrotronstrahlung ist für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von großer Bedeutung, da die Anregungsenergie mittels Monochromatoren aus einem weiten Bereich des kontinuierlichen Synchrotronpektrums eingestellt werden kann. Hierdurch kann bei der mit Synchrotronstrahlung angeregten XPS (SXPS) die Anregungsenergie jeweils so gewählt werden, dass sich eine gleichbleibende Oberflächenempfindlichkeit für alle gemessenen Emissionslinien ergibt. Außerdem weisen Synchrotronquellen in der Regel eine sehr gute spektrale Auflösung auf ($\ll 300$ meV) auf. Die beiden verwendeten Synchrotronstrahlrohre *U49/2 PGM 2* und *TGM7* münden jeweils in eine Analysekanne mit Elektronenspektrometer. Der Transport der Präparationseinheit von der TU Darmstadt zu BESSY II und die dort vorgenommene direkte Ankopplung an die Analyseeinheit ermöglichte die Gewährleistung identischer Präparationsbedingungen.

5.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation im UHV ist zur Durchführung definierter Grenz- und Oberflächenexperimente unbedingt erforderlich, was in der Regel aber auch mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden ist. Neben der Substratpräparation steht vor allem für die Schichtabscheidung eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung, die allerdings aus Platzgründen nicht alle in einer Vakuumkammer verwirklicht werden können. Die zuvor beschriebene Flexibilität einer Anordnung gemäß Abbildung 5.1 erlaubt die Verwendung mehrerer Präparationskammern und somit den Einsatz zahlreicher Abscheideverfahren. In Abbildung 5.2 ist der schematische Aufbau der UHV-Kammer dargestellt, die für die thermische Verdampfung aus Effusionszellen, zum Heizen der Substrate und zum Tempern der Proben eingesetzt wurde. Neben einer weiteren Kammer zur thermischen Verdampfung wurde zudem eine speziell für die Sputterdeposition von Oxiden ausgelegte Präparationskammer verwendet (siehe Kapitel 5.2.3). Die Kammern sind direkt über Ventile mit der Verteilerkammer verbunden und werden über einen Pumpstand, bestehend aus Turbo-Molekular-Pumpe und Drehschieberpumpe, gepumpt. Hierdurch kann ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erzielt werden. Durch den Mehrfachflansch an der Un-

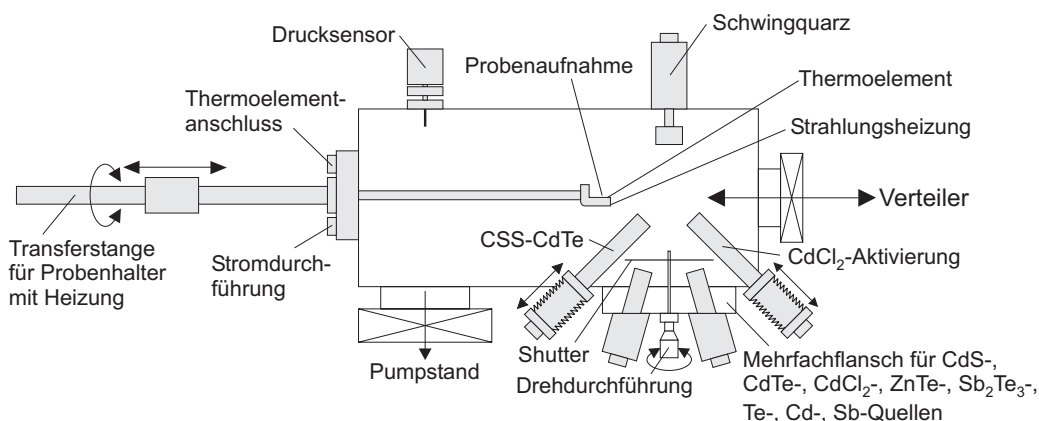


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau einer UHV-Präparationskammer zur Schichtabscheidung durch thermisches Verdampfen.

terseite der Kammer können bis zu vier Effusionsquellen eingebaut werden, die mit einer Blende („Shutter“) individuell geschlossen oder geöffnet werden, wobei für Koverdampfungsexperimente auch aus mehreren Quellen gleichzeitig aufgedampft werden kann. Die beiden dargestellten CSS-Quellen zur CdTe- bzw. CdCl₂-Abscheidung wurden erst im letzten Jahr konstruiert und konnten daher im Rahmen dieser Arbeit nur noch sehr bedingt verwendet werden. Zur exakten Positionierung der zu bedampfenden Probe über der jeweiligen Quelle ist eine bewegliche Probenträgereaufnahme erforderlich. Dazu ist diese an eine magnetgelagerten Transferstange montiert, welche mittels Rotations- und Linearbewegung für die notwendige Flexibilität sorgt. An der Unterseite der Probenträgereaufnahme ist eine Strahlungsheizung befestigt. Die Temperaturregelung der selbstgefertigten Effusionsquellen erfolgt durch PID-Regler, während die entsprechenden Aufdampfraten mit Hilfe eines Schwingquarzes bestimmt werden. In den folgenden Abschnitten sollen die unterschiedlichen Möglichkeiten der Probenpräparation näher beschrieben werden. Hierzu zählt neben der Substratpräparation (Kapitel 5.2.1) und dem nasschemischen Ätzen (Kapitel 5.2.2) vor allem die Abscheidung dünner Schichten (Kapitel 5.2.3).

5.2.1 Substratpräparation

Eine Grundvoraussetzung für die Untersuchung der chemischen und vor allem der elektronischen Grenz- und Oberflächeneigenschaften sind definierte Ausgangsbedingungen. Aus diesem Grund kommt der sorgfältigen Substratpräparation eine immense Bedeutung zu, was gelegentlich mit einem enormen zeitlichen, aber auch technischen Aufwand verbunden sein kann. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Präparationsverfahren kurz erläutert.

Auswahl und Reinigung der Substrate

Als Substrate dienen in der Regel mit ITO oder SnO₂ beschichtete Glasstücke, die eine Größe von ca. 1 cm² aufwiesen. Diese wurde vor dem Einbringen ins UHV zunächst mit Isopropanol oder Aceton im Ultraschallbad gereinigt, anschließend mit deionisiertem Wasser abgespült und schließlich im Stickstoffstrom getrocknet. Eine gründliche Probenreinigung ist für oberflächenanalytische Untersuchungen im UHV essenziell, da insbesondere organische Substanzen auf der Probe zum einen die Qualität des UHV maßgeblich

verschlechtern und zum anderen die oberflächenempfindlichen PES-Messungen negativ beeinflussen können. Darüber hinaus sind „saubere“ Proben auch für die Schichtabscheidung von großer Bedeutung, da ansonsten neben undefinierten chemischen und elektronischen Eigenschaften eine deutlich geringere Schichthaftung zu beobachten ist.

Weiterhin wurden vorgefertigte CdTe-CSS-Substrate verwendet, die ebenfalls zunächst im Ultraschallbad gereinigt wurden. Hierbei handelte es sich um Testchargen aus der Pilotanlage der Firma ANTEC mit einem Schichtaufbau (ohne Rückkontakt), der sich aus der dort etablierten Technologie zur Produktion von Dünnschichtmodulen ableitet (siehe Abschnitt 4.1). Somit standen für die Untersuchungen der Rückkontakteigenschaften sowohl aktivierte als auch nicht aktivierte CdTe-CSS-Substrate zur Verfügung. Die Reinigung im Ultraschallbad ermöglicht zwar die Entfernung bestimmter organischer Schichten, Staub oder anderer makroskopischer Verunreinigungen, allerdings können außerhalb des Vakuums keine adsorbat- und oxidfreien Oberflächen erreicht werden. Um dies zu erreichen sind bestimmte Präparationsschritte im Vakuum notwendig, die nachfolgend näher beschrieben werden.

Ar⁺-Ionenätzen

Das Ionenätzen stellt eine relativ schnelle und einfache Methode zur Beseitigung störender Oxidschichten oder anderer Oberflächenkontaminationen dar. Allerdings sind die in Kapitel 5.1 beschriebenen Sputterartefakte nicht zu vernachlässigen. Um die sputterinduzierten Veränderungen der Probe zu minimieren, werden die verwendeten Ar⁺-Ionen so beschleunigt, dass sie mit einer moderaten kinetischen Energie von 1 keV auf die Probe treffen [164]. Gleichzeitig beträgt der Ionenstrom 0,05 mA / cm² (entspricht $\approx 3 \cdot 10^{14}$ Ionen / cm² s) und die Rastergröße 4 x 4 mm² bei einem Einfallswinkel von 45°. Da die Zerstäubungsrate neben der Materialdichte vor allem von den jeweiligen Sputterparametern abhängt, stellt sich bei den gewählten Bedingungen in der Regel ein Materialabtrag von einigen Ångström pro Minute ein, wodurch in einem vertretbaren Zeitraum lediglich Schichtdicken im nm-Bereich entfernt werden können. Dies stellt für die Beseitigung der Oxidschichten auf luft-oxidierten Proben, die typischerweise eine Dicke von einigen nm aufweisen, kein Problem dar. Allerdings muss z.B. bei der Sputtertiefenprofilierung auf eine geeignete Dimensionierung der einzelnen Schichtdicken geachtet werden.

In der Literatur wird die Veränderung einkristalliner Halbleiteroberflächen durch den Ar⁺-Ionenbeschuss sehr ausführlich diskutiert. Während mit Hilfe von PES-Untersuchungen eine abweichende elektronische Struktur für gesputterte Si-Oberflächen nachgewiesen werden konnte [164–166], ist beispielsweise bei den III-V-Verbindungshalbleitern GaAs und InP neben einer veränderten Dotierung zudem präferenzielles Sputtern zu beobachten, was die Anreicherung von Ga bzw. In an der Oberfläche zur Folge hat [164, 167, 168]. Bei Oxiden führt der Ionenbeschuss zur Sauerstoffverarmung sowie einer Reduktion der Kationen im Oberflächenbereich [97, 169, 170]. Für sputtergeätzte CdTe(111)-Einkristalle konnte ein Te-Überschuss an der Oberfläche festgestellt werden [171]. Chien et al. [172] zeigten außerdem mittels elektrischer Charakterisierungsmethoden am Beispiel p-dotierter CdTe(111)-Einkristalle, dass sich auch hier infolge des Sputterns die elektronischen Eigenschaften ändern. So konnte selbst bei Verwendung niederenergetischer Ar⁺-Ionen (100–800 eV) stets eine n-dotierte Oberflächenschicht beobachtet werden. Eine solche Änderung der Dotierungseigenschaften konnte wiederum in der PES-Studie von Fritsche et al. [98] für polykristalline CdTe-Schichten nicht bestätigt werden. Darüber hinaus ergeben sich dort keinerlei Hinweise auf präferenzielles Sputtern, was mit den ähnlichen atomaren Massen von Te und Cd begründet wird. Diese Annahmen werden durch die im Rahmen der

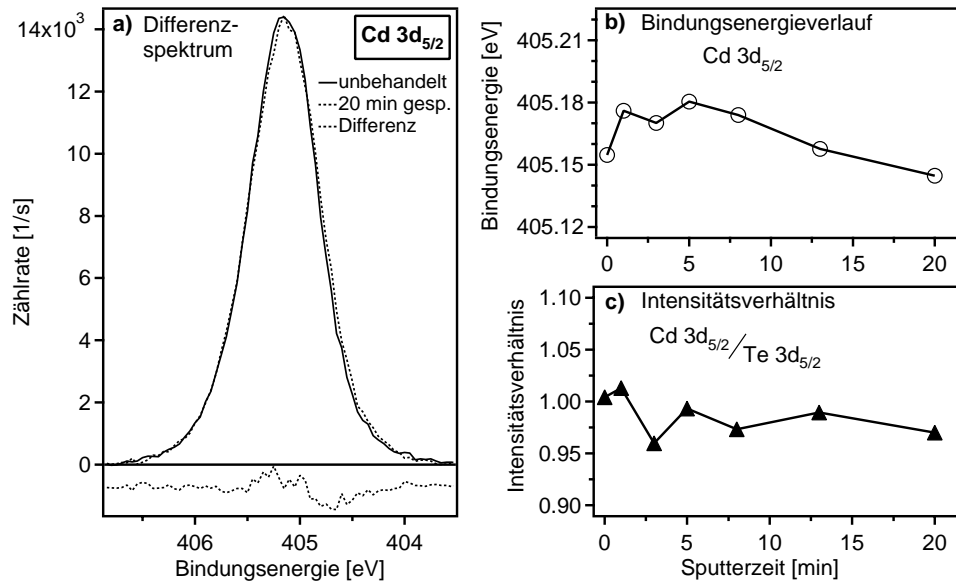


Abbildung 5.3: Verdeutlichung des Sputtereinflusses auf die elektronischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung polykristalliner CdTe-Proben mit Hilfe der XPS. Das Differenzspektrum in Bild (a) besteht aus den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinien einer durch thermisches Verdampfen hergestellten CdTe-Schicht vor und nach dem Ar^+ -Ionenätzen ($E = 1\text{ keV}$). Der Bindungsenergieverlauf in Bild (b) wurde unter Verwendung mathematischer Anpassungen bestimmt. In Bild (c) ist das Verhältnis der $Cd\ 3d_{5/2}$ - sowie der $Te\ 3d_{5/2}$ -Intensitäten als Funktion der Sputterzeit aufgetragen. Dabei wurden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren (siehe Abschnitt 5.3.1) berücksichtigt.

vorliegenden Arbeit durchgeführten PES-Untersuchungen an gesputterten CdTe-Proben ($E = 1\text{ keV}$) gestützt. So zeigt das $Cd\ 3d_{5/2}$ -Differenzspektrum einer zunächst durch thermisches Verdampfen präparierten und im Anschluss schrittweise ionengeätzten CdTe-Schicht (siehe Abbildung 5.3(a)) keine wesentlichen Unterschiede bezüglich Bindungsenergie und Linienform. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch im zugehörigen $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergieverlauf in Abbildung 5.3(b) wieder. Während im Falle einer höheren n-Dotierung gemäß den Beobachtungen von Chien et al. [172] ein signifikanter Anstieg der Bindungsenergie zu erwarten wäre, ist lediglich eine Schwankung um $0,03\text{ eV}$ ersichtlich. Diese liegt im Bereich der anzunehmenden experimentellen Messungenauigkeit von $\pm 0,05\text{ eV}$ und ist daher vernachlässigbar. Ebenso verdeutlicht der in Abbildung 5.3(c) als Funktion der Sputterzeit aufgetragene Verlauf des $Cd\ 3d_{5/2} / Te\ 3d_{5/2}$ -Intensitätsverhältnisses nur eine geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung, weshalb die bevorzugte Abtragung einer Spezies durch das Ionenätzen ausgeschlossen werden kann. Für einkristalline CdTe-Proben ergaben sich ebenfalls keinerlei Hinweise auf Sputterartefakte.

Heizen

Eine weitere Möglichkeit saubere Oberflächen zu erzeugen, stellt das Heizen der Substrate im UHV dar, da flüchtige Adsorbate oder andere Verunreinigungen auf der Oberfläche selbst bei relativ moderaten Temperaturen leicht desorbieren. Jedoch eignet sich dieses

Verfahren nur für Substrate, die solchen Temperaturen ausgesetzt werden können, ohne sich dabei selbst zu zersetzen bzw. gar zu verdampfen. Bei oxidischen Verbindungen können Zersetzungserscheinungen beim Heizen wie die Bildung von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche durch reaktives Tempern (z.B. Heizen in Sauerstoffatmosphäre) verhindert oder vorhandene Defekte ausgeheilt werden [173]. Aber auch die sputterinduzierten Defekte auf CdTe-Proben können durch Heizen weitgehend beseitigt werden. So finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten, in denen die Präparation definierter CdTe-Einkristalloberflächen durch mehrmaliges Sputtern, jeweils in Verbindung mit einem anschließenden Heizschritt bei 280–400°C, beschrieben wird [174, 175]. Des Weiteren können Degradationsvorgänge in für Dünnschichtsolarzellen relevanten Schichtstrukturen als Folge von Interdiffusion und chemischen Reaktionen an der Grenzfläche durch ausgewählte Temperschritte beschleunigt und im Anschluss untersucht werden. In den verwendeten Präparationskammern (siehe Abbildung 5.2 und 5.8) kommen ausschließlich Strahlungsheizungen zum Einsatz mit denen Temperaturen bis maximal 650°C erreicht werden können. Die Temperaturkontrolle erfolgt dabei mit Hilfe eines Thermoelementes an der Probenträgeraufnahme, da während der Präparation auf diese Weise keine direkte Temperaturerfassung an der Oberfläche der Probe möglich ist. Allerdings kann durch entsprechende Kalibrierungsmessungen auf die tatsächliche Temperatur an der Oberfläche geschlossen werden. Der Abstand zwischen Heizung und Probenträger beträgt typischerweise etwa 1 cm.

UHV-Spalten von Einkristallproben

Die graphitartige Schichtstruktur der Übergangsmetalldichalkogenide (engl. TMDC, transition metal dichalcogenide) wie NbSe₂ oder VSe₂ erlaubt eine einfache Präparation kristallographisch definierter, adsorbatfreier Oberflächen im UHV. Dazu wird der TMDC-Einkristall zunächst mit einer zweikomponentigen Silberleitpaste auf den Probenträger geklebt (siehe Abbildung 5.4(a)) und im Anschluss ebenfalls mit Silberleitpaste ein Spaltblech auf die Probe aufgebracht. Nach einigen Stunden Aushärten im Ofen bei etwa 100°C kann dieses Spaltblech im Vakuum mit einem beweglichen Greifarm („Wobble Stick“) abgezogen werden. Durch die schwachen Bindungskräfte zwischen den Schichten kann der Einkristall auf diese Weise problemlos gespalten und eine kristallographisch wohlgeordnete Oberfläche erzeugt werden. Dieses Verfahren kann jedoch leider nicht für alle Materialien angewandt werden. Zudem lassen sich oft (wie auch bei den TMDCs) nur einige kristallographische Orientierungen herstellen. Die gespaltenen Oberflächen sind zwar rein, aber zumeist nicht perfekt, da sie eine erhebliche Rauigkeit aufweisen. Mikroskopisch ist dies auf eine hohe Stufendichte zurückzuführen [176, 177]. Die elastische Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. LEED, low energy electron diffraction) dient als Standardmethode zur Charakterisierung der geometrischen Struktur von Oberflächen. Da LEED in dieser Arbeit ausschließlich zur Untersuchung der Kristallinität der TMDC-Substrate eingesetzt wurde (siehe Abbildung 5.4(b)), soll auf die Methode nicht näher eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich beispielsweise in [178]. Vorliegende Kontaminationen lassen sich zudem mit Hilfe der oberflächenempfindlichen PES nachweisen (siehe Abbildung 5.4(c)).

5.2.2 Nasschemisches Ätzen

Zur Untersuchung des technologisch relevanten chemischen Ätzschrittes wurden CdTe-Proben aus der Pilotanlage der Firma ANTEC verwendet. Hierbei handelt es sich um

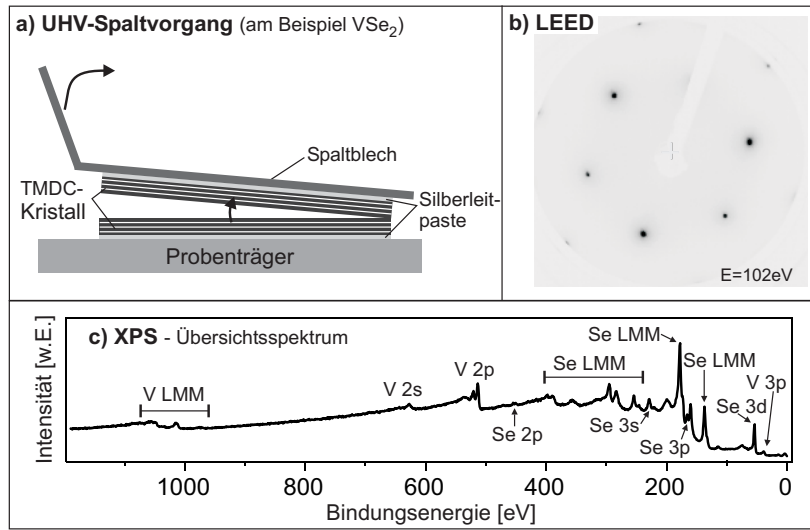
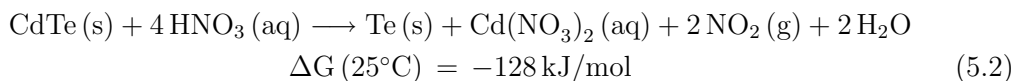
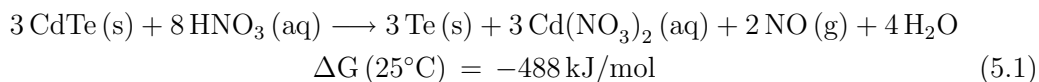


Abbildung 5.4: UHV-Spalten von TMDC-Einkristallen: Präparation und Charakterisierung von van-der-Waals-Oberflächen am Beispiel VSe_2 . In Bild (a) ist die Verfahrensweise beim Spalten im UHV veranschaulicht. Bild (b) zeigt die LEED-Aufnahme einer frisch gespaltenen VSe_2 -Oberfläche. Diese zeichnet sich durch ein dreizähliges Beugungsmuster aus (ein Reflex wird durch die Elektronenquelle verdeckt), was auf eine trigonale Symmetrie der Oberflächenstruktur schließen lässt. Die Schärfe der Reflexe deutet an, dass eine saubere Oberfläche vorliegt (andernfalls wären die Reflexe diffus). Daher sind auch im zugehörigen XP-Übersichtsspektrum in Bild (c) außer den Se- und V-Emissionen des VSe_2 -Substrats keine zusätzlichen Linien festzustellen, welche eine Verunreinigung der Oberfläche, etwa durch Kohlenstoff- oder Sauerstoffverbindungen, aufzeigen.

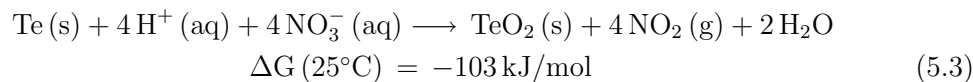
kommerzielle Glassubstrate, auf die zunächst mit Hilfe eines Magnetron-Sputterprozesses die leitfähige ITO- sowie die intrinsische SnO_2 -Pufferschicht aufgebracht werden. Anschließend erfolgt die CSS-Abscheidung der CdS- und CdTe-Schicht zur Erzeugung des Halbleiter-Heteroübergangs. Nach der notwendigen CdCl_2 -Aktivierung werden die Proben aus der Vakuumanlage herausgenommen, was eine Oxidation des CdTe im Oberflächenbereich zur Folge hat.

Mit der im Folgenden beschriebenen Probenpräparation im Labor soll der nächste Produktionsschritt in der Produktionslinie von ANTEC simuliert werden: die nasschemische Behandlung der oxidierten CdTe-Oberfläche mit einer Ätzlösung bestehend aus 1,3 Vol.% HNO_3 (65 % ig), 70,5 Vol.% H_3PO_4 (85 % ig) und 28,2 Vol.% deionisiertem Wasser. Entsprechend der Anfangsbuchstaben der englischen Bezeichnungen für Salpetersäure (nitric acid) und Phosphorsäure (phosphoric acid) wird dieses oxidierende Säuregemisch in der Literatur auch als „NP-Ätze“ bezeichnet. Für den Ätzzvorgang werden folgende chemische Reaktionen vermutet [145]:



Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass bedingt durch einen selektiven Ätzvorgang Cd^{2+} -Ionen in Lösung gehen, während an der Oberfläche eine elementare Te-Schicht zurückbleibt. Es handelt sich hierbei um exotherme Redoxreaktionen (negativer Wert für die freie Gibbsche Enthalpie ΔG), bei der das Te, das in CdTe die formale Oxidationsstufe -II aufweist, durch die Abgabe von jeweils zwei Elektronen oxidiert wird. Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Abläufe während des Ätzprozesses an der fest/flüssig-Grenzfläche findet sich bei Sarlund et al. [145]. Daraus sollen nachfolgend die wichtigsten Aspekte kurz zusammengefasst werden:

Vor dem Angriff des CdTe muss zunächst die Oxidschicht auf der Probe durch den Ätzvorgang beseitigt werden. Aus den Arbeiten von Aspnes et al. [179] geht hervor, dass TeO_2 zum einen in saurer Lösung wesentlich schlechter löslich ist als CdO und zum anderen dessen Löslichkeit stark vom pH-Wert abhängig ist. So ist für niedrige pH-Werte eine deutlich höhere TeO_2 -Löslichkeit zu erwarten, was von Sarlund et al. zugleich als eine Ursache für die Notwendigkeit einer hohen H_3PO_4 -Konzentration gewertet wird. Die Phosphorsäure dient somit nur als pH-Puffer bzw. „Protonenquelle“, während die Salpetersäure die oxidierende Komponente in der NP-Ätzlösung darstellt. Typischerweise ist bei der zuvor beschriebenen Zusammensetzung der Lösung ein pH-Wert um Null zu beobachten. Die Zersetzung des CdTe ist nach Gleichung 5.1 und 5.2 mit der Bildung gasförmiger Nebenprodukte verbunden, die nach einer Ätzzeit von etwa 1 min in Form kleiner Gasbläschen an der Oberfläche sichtbar werden und nach weiteren 30 s beginnen aufzusteigen. In wässrigen Lösungen stellt Te^0 (s) die stabilste Tellurform dar, allerdings ist thermodynamisch in Gegenwart von HNO_3^- oder NO_3^- -Ionen auch eine Oxidation des Te^0 (s) zu TeO_2 (s) gemäß folgender Reaktionsgleichung denkbar:



Aufgrund der Löslichkeit von TeO_2 in sauren Lösungen bildet sich keine TeO_2 -Schicht auf dem CdTe aus. Eine thermodynamisch mögliche fortschreitende Oxidation des Te^0 (s) zu TeO_2 (s) nach Gleichung 5.3 oder gar zu Te^{4+} (aq) ist somit aus kinetischen Gesichtspunkten gehemmt. Bisher gibt es keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der jeweiligen Umgebung auf den Ätzprozess. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Standardpräparation auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt:

1. **„ex-situ“:** Eintauchen der zuvor im Ultraschallbad gereinigten CdTe-Probe in die Ätzlösung, nach dem Aufsteigen der charakteristischen Gasbläschen von der Oberfläche weitere 10 s warten, Probe aus dem Ätzbad herausnehmen (Gesamtätzzeit ca. 1,5 min), in deionisiertem Wasser gründlich abspülen, im Stickstoffstrom trocknen und ins Vakuumsystem überführen (Gesamtzeit an Luft nach dem Ätzvorgang etwa 5-10 min).
2. **„in-situ“:** Aufbringen eines Tropfens der NP-Ätze auf eine zuvor gereinigte CdTe-Probe unter Stickstoffatmosphäre, nach 1 min Ätzzeit abspülen mit deionisiertem Wasser, trocknen im gasförmigen Stickstoffstrom und direkt ohne Luftkontakt ins Vakuumsystem überführen.

Der schematische Aufbau der für die in-situ-Experimente verwendeten elektrochemischen Präparationseinheit ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Der linke Teil besteht hierbei

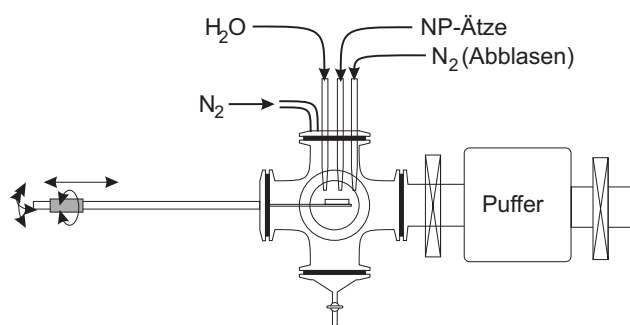


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der elektrochemischen Präparationskammer.

aus einer Glaskammer, welche die Durchführung elektrochemischer Versuche unter Schutzgasatmosphäre (typischerweise N_2) in Verbindung mit einem flexiblen Probentransfersystem ermöglicht. Der Vorteil besteht bei diesem Aufbau darin, dass die präparierten Proben ohne Luftkontamination direkt über die sogenannte „Puffer“-Kammer ins UHV überführt werden können.

5.2.3 Schichtdeposition im Vakuum

Die Abscheidung dünner Schichten unter UHV-Bedingungen ermöglicht die Herstellung definierter Grenz- und Oberflächen, was mit den zuvor beschriebenen Verfahren wie Ionenätzen oder Heizen nur bedingt möglich ist. Somit sind diese stets als Kompromisslösung zur Nachpräparation ex-situ hergestellter Proben zu betrachten, der nach Möglichkeit die in-situ-Präparation vorzuziehen ist.

Mit Ausnahme der nasschemisch behandelten Proben erfolgte die Präparation der Halbleiter/Halbleiter- bzw. Halbleiter/Metall-Grenzflächen durch schrittweises Verdampfen oder Sputterdeposition einer Schicht im UHV. Durch die zuvor beschriebene Integration von Präparation und Analyse ist es möglich, nach jedem Aufdampfschritt die Probe ohne Unterbrechung der UHV-Bedingungen mittels der Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen, um im Anschluss das Schichtwachstum mit dem nächsten Depositionsschritt fortzusetzen. Für die Präparation wurden sowohl die Substrattemperaturen als auch die Abscheideraten ($0,5 - 2 \text{ \AA}/\text{min}$) variiert. Da sich die elektronischen Eigenschaften einer Substratoberfläche schon nach der Abscheidung des Bruchteils einer Monolage ($10^{15} \text{ Atome}/\text{cm}^{-2}$) entscheidend ändern können, wurden in der Regel zu Beginn zunächst sehr kurze Depositionszeiten gewählt ($\approx 0,5 \text{ min}$) und diese dann im Verlauf des Experimentes mehr und mehr heraufgesetzt.

Abscheideverfahren

In der Dünnschichttechnologie kommen zahlreiche unterschiedliche Verfahren zur Deposition dünner Schichten zum Einsatz [180, 181]. Hierzu gehört neben den PVD-Methoden (engl. Abk. für physikalische Gasphasenabscheidung) wie z.B. thermisches Verdampfen sowie diversen CVD-Prozessen auch die (elektro-)chemische Schichtabscheidung aus der Lösung (CBD, chemische Badabscheidung). Ebenso ist die Magnetron-Sputterdeposition als weiteres PVD-Verfahren weit verbreitet, da sich hiermit relativ hohe Schichtwachstumsraten erzielen lassen. Aufgrund des Aufpralls epithermischer, reaktiver Atome und Molekülbruchstücke muss diese Methode jedoch im engeren Sinne den CVD-Verfahren zugeordnet werden. Bei dem in Kapitel 5.2.2 beschriebenen nasschemischen Ätzverfahren

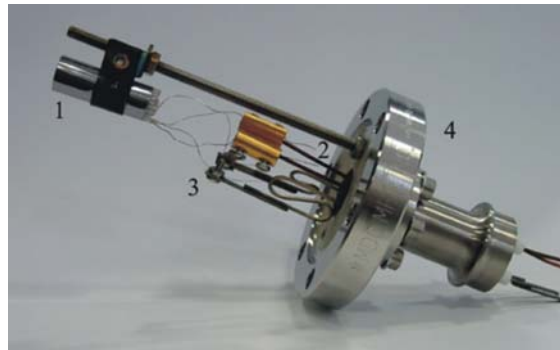


Abbildung 5.6: Seitenansicht einer selbstgefertigten Effusionszelle. Im Bild markiert sind der Al_2O_3 -Tiegel (1), die Anschlüsse für die Stromversorgung (2) und das Thermoelement (3) sowie der UHV-Flansch mit Strom- und Thermoelementdurchführung (4).

handelt es sich um ein Abscheideverfahren, das in Luftatmosphäre, also ex-situ, durchgeführt wird. Nachfolgend werden zwei im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Methoden zur Dünnschichtdeposition im UHV erläutert.

a) *Thermisches Verdampfen*

Das thermische Verdampfen aus Effusionsquellen ist zumeist mit relativ geringem technischen Aufwand verbunden und eignet sich für alle Substanzen, die ohne Zersetzungsreaktion im Vakuum verdampft werden können. Dies gilt prinzipiell für alle Metalle mit einem Schmelzpunkt bis maximal 2000°C . Bei Legierungen dagegen kommt es oft zu einer Verarmung an der leichter flüchtigen Komponente in der Quelle oder zu Reaktionen der Stoffe untereinander, während bei chemischen Verbindungen eine Dekomposition der Substanzen zu beobachten ist [180, 181]. Dieses Problem kann durch spezielle Verfahren wie z.B. der Mehrquellenverdampfung reduziert werden, was jedoch den experimentellen Aufwand erheblich erhöht.

Mit Hilfe selbstgefertigter Effusionszellen (siehe Abbildung 5.6) konnten dünne Schichten der Elemente Te, Cd, und Sb auf den entsprechenden Substraten abgeschieden werden. Hierbei wird das Material aus einem Al_2O_3 -Tiegel, der durch einen Heizdraht (Wolfram) erhitzt wird, verdampft. Zur Fixierung des Heizdrahtes wird dieser durch Al_2O_3 -Röhrchen geführt und nach außen hin mit einem Ta-Blech abgeschirmt. Die Erfassung der Quellentemperatur erfolgt mit Hilfe eines Thermoelementes an der Außenseite des Tiegels, die Steuerung über einen Regler. Dieser Aufbau wird von einer Ta- oder Cu-Manschette, die ihrerseits wiederum an eine Gewindestange montiert ist, gehalten. Die Quelle wird über diese Gewindestange an einem Flansch mit Strom- und Thermoelementdurchführung befestigt.

Glücklicherweise können auch die stöchiometrischen Verbindungen CdTe, ZnTe und Sb_2Te_3 problemlos thermisch verdampft werden. Abbildung 5.7 zeigt die binären Phasendiagramme der Systeme Cd-Te (links) [182] und Sb-Te (rechts) [183, 184]. Über die Betrachtung der entsprechenden Phasendiagramme können erste Rückschlüsse auf das Verdampfungs- und Kondensationsverhalten einer Verbindung gezogen werden.

Charakteristisch für das System Cd-Te sind die eutektischen Reaktionen bei 321°C auf der „Cd-reichen“ und 446°C auf der „Te-reichen“ Seite sowie eine kongruent schmelzende Zwischenphase bei 50 At.% Tellur, das α -CdTe. Die gegenseitige Löslichkeit von Cd und Te ist

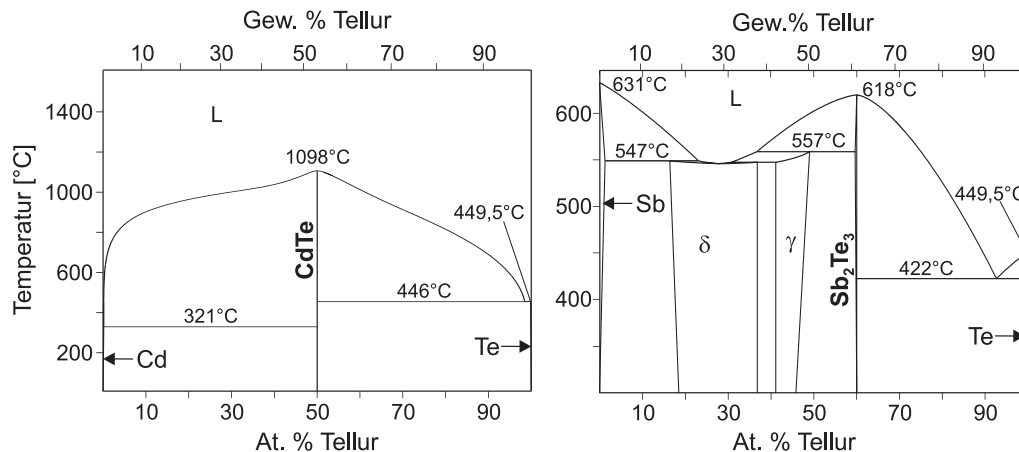


Abbildung 5.7: Binäre Phasendiagramme der Systeme Cd-Te (**links**) und Sb-Te (**rechts**).

gering, ebenso die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in α -CdTe. In der Literatur finden sich unterschiedliche Werte für die Löslichkeit von Cd und Te in α -CdTe im Bereich 0,01-1 At.%. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass die elektrisch aktiven Spezies typischerweise lediglich eine Konzentration um 10^{-3} At% aufweisen [51]. Somit kann bereits eine geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung eine Änderung der Dotierung zur Folge haben. Die Ursachen hierfür (Leerstellen etc.) wurden bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert. Bei Temperaturen unterhalb der beiden Eutektialen bilden sich Zweiphasengebiete aus, bestehend aus Cd und α -CdTe bzw. Te und α -CdTe. Umwandlungen des α -CdTe in andere polymorphe Kristallstrukturen wurden nur bei hohen Drücken nachgewiesen.

Beim Verdampfen von stöchiometrischem CdTe kommt es zur dissoziativen Sublimation, wobei Cd-Atome sowie Te_2 -Moleküle in der Gasphase [185, 186] entstehen. Eine ausführliche Untersuchung der thermodynamischen Gegebenheiten beim Verdampfen von II-IV-Verbindungen aus einer Knudsen-Effusionszelle liefert Goldfinger et al. [185]. Bei der Kondensation entstehen polykristalline CdTe-Schichten, die aufgrund der gegebenen Cd- und Te_2 -Partialdrücke eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen [51]. Dabei beeinflussen die Quellen- und Substrattemperatur neben der Wachstumsrate vor allem die Schichtmorphologie [78].

Das Phasendiagramm des Systems Sb-Te wird in der Literatur kontrovers diskutiert [187] und wurde zudem bisher lediglich für Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ veröffentlicht. Neben der kongruent schmelzenden Sb_2Te_3 -Phase mit einem sehr schmalen Existenzbereich bei 300°C ($< 0,1\%$ Stöchiometrieabweichung) existieren zwei weitere Zwischenphasen auf der Sb-reichen Seite (γ und δ) infolge peritektischer Reaktionen bei etwa 550°C sowie einige Mischphasenbereiche. Für Temperaturen unterhalb 300°C wird von Köntges [188] einerseits ein breiterer Existenzbereich für die Sb_2Te_3 -Phase im Temperaturbereich zwischen 150 - 300°C diskutiert und andererseits eine neue Phase für bei Raumtemperatur synthetisierte Sb_2Te_3 -Schichten vorgestellt.

Das System Zn-Te [189] zeichnet sich durch ein Phasendiagramm aus, welches abgesehen von einer zusätzlichen monotektischen Reaktion bei 1215°C weitgehend dem von Cd-Te ähnelt.

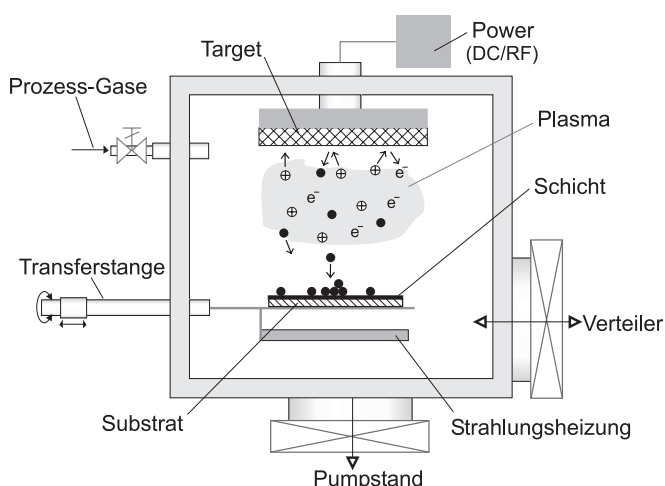


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung eines typischen Magnetron-Sputteraufbaus in einer UHV-Kammer.

Das Oxid V_2O_5 konnte ebenfalls bei etwa 650°C nahezu stöchiometrisch aus der Verbindung abgeschieden werden [190]. Der erhebliche Druckanstieg in der Präparationskammer mit einem normalen Basisdruck um 10^{-10} mbar auf $\approx 10^{-6}$ mbar weist darauf hin, dass dieser Vorgang mit einer partiellen Reduktion des V_2O_5 -Ausgangsmaterials im Tiegel zu $V_{2-x}O_{5-y}$ verbunden ist. Somit verbleibt nach einigen Stunden Betrieb lediglich metallisches V in der Quelle.

Die Abscheidung der Edelmetalle Au und Cu erfolgte ebenfalls durch thermisches Verdampfen, wobei hierzu aufgrund der erforderlichen Temperaturen von über 1000°C [191] eine kommerzielle, wassergekühlte Effusionszelle verwendet wurde, mit der Temperaturen bis 1400°C erreichbar sind. Für die Metalle Pt, Ti und V ergeben sich hingegen erst bei Temperaturen $> 1600^\circ\text{C}$ ausreichende Dampfdrücke, so dass diese mittels einfacher Drahtquellen, bei denen die Glühwendel aus dem abzuscheidenden Material besteht, direkt verdampft werden mussten. Dies ist mit dem Nachteil nicht reproduzierbarer Abscheideraten verbunden.

b) Magnetron-Sputterdeposition

Die Magnetron-Sputterdeposition eignet sich zur Abscheidung sehr vieler Materialien, da prinzipiell nahezu jede Substanz zerstäubt werden kann. Eine kurze Zusammenfassung zum eigentlichen Sputterprozess, verschiedener Sputtertechniken sowie eine ausführliche Literaturübersicht findet sich bei Haefer [180]. Abbildung 5.8 zeigt die schematische Darstellung eines typischen Magnetron-Sputteraufbaus in einer UHV-Kammer. Bei der Plasmaentladung werden energiereiche Ionen aus einem Niederdruckplasma (10^{-4} - 10^{-1} mbar) extrahiert, welche durch eine angelegte Spannung auf das Target beschleunigt werden. Die beim Aufprall zerstäubten Targetatome treffen teilweise auf das Substrat und bedingen so das Schichtwachstum. Für die Dünnschichtanwendung sind in der Regel gut haftende und spannungsfreie, homogene Schichten wünschenswert. Dies kann beispielsweise durch eine Erhöhung der Substrattemperatur erreicht werden, da hierdurch die Atome an der Substratoberfläche eine ausreichend hohe Beweglichkeit erhalten, um ihre freie Enthalpie durch Erreichen des energetischen Minimums absenken zu können [181]. Bei geringer Haftung der Schichtatome auf dem Substrat kann jedoch aufgrund der erhöhten Resublimationstendenz nur bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. Dieses Problem tritt

häufig beim Aufdampfen auf, wo die auftreffenden Atome lediglich eine Energie von 0,2-0,3 eV [180] aufweisen. Die zerstäubten Targetatome in der Gasphase besitzen dagegen mit 10-40 eV eine deutlich höhere Energie. Sie werden zwar auf dem Weg zur Probe teilweise abgebremst und thermalisiert, dennoch bewirkt der Aufprall auf das Substrat eine Durchmischung, was eine bessere Schichthaftung zur Folge hat. Dadurch sind bei der Sputterdeposition im Allgemeinen niedrigere Substrattemperaturen erforderlich [180, 181]. Der Magnetron-Sputterprozess zeichnet sich gegenüber anderen Zerstäubungstechniken durch ein zusätzliches Magnetfeld über dem Target aus, wodurch die beim Sputtervorgang ebenfalls emittierten Sekundärelektronen auf einer Spiralbahn eingefangen werden. Diese Elektronen würden ansonsten im vorherrschenden elektrischen Feld stark in Richtung des Substrates beschleunigt, wo sie eine unerwünschte Erwärmung verursachen können. Außerdem sorgen die eingefangenen Elektronen für eine höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit des Sputtergases.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hochschmelzenden Refraktärmetalle W und Ta mittels Magnetron-Sputterdeposition abgeschieden. Da es sich hierbei um Metalle handelt, konnten diese mit einer Gleichspannungsentladung zerstäubt werden (DC-Anregung). Das Übergangsmetalloxid LiCoO_2 hingegen weist nur eine sehr geringe Leitfähigkeit auf und musste daher mit einer hochfrequenten Wechselspannung im Radiofrequenzbereich (RF-Anregung, 13,56 MHz) gesputtert werden. Durch das ständige Umpolen der Elektroden kann somit ein Aufladen des Targets verhindert werden. Die Depositionsraten sind u.a. stark von der gewählten Prozessleistung und dem Druck in der Kammer abhängig, wodurch beim Regeln des Zerstäubungsgasstroms (hochreines Ar) auf definierte Druckverhältnisse zu achten war. Während das LiCoO_2 bei 45 W und einem Druck von etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden wurde, erfolgte die Deposition von W und Ta bei 5 bzw. 10 W sowie einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Bei den Oxiden führt die ausschließliche Verwendung eines Ar-Plasmas in der Regel zu stark reduzierten Schichten. Daher ist es häufig erforderlich, den Sauerstoff-Mangel in der abgeschiedenen Schicht durch die Beimischung von O_2 zum Zerstäubungsgas zu kompensieren. Diese Prozessführung wird auch als „reaktive Sputterdeposition“ bezeichnet.

Schichtwachstum

Die Prozesse Keimbildung und Keimwachstum können mit zwei unterschiedlichen Ansätzen beschrieben werden: Einerseits die phänomenologische Betrachtung mit Hilfe der Thermodynamik und andererseits die rein mikroskopisch-atomistische Beschreibung, die zur kinetischen Keimbildungstheorie führt. Eine detaillierte Studie über die Keimbildung und das Wachstum dünner Schichten findet sich bei Reichelt [192]. Im Folgenden soll nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Vorgänge gegeben werden. Die Grundvoraussetzung für das Wachstum dünner Schichten auf einem Substrat ist eine Adsorptionsrate, die höher ist als die der Desorption oder direkten Reflexion der Atome. Dies ist beispielsweise, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, von der Energie der auftreffenden Atome abhängig. Ferner müssen stabile Keime auf der Oberfläche gebildet werden, welche durch die weitere Anlagerung von Atomen stetig wachsen und deren Verschmelzung schließlich zur Bildung geschlossener Schichten führt. Diese kinetischen Prozesse bestimmen maßgeblich die Struktur und Morphologie der aufgetragenen Schichten. So führt die geringe Mobilität der Atome an der Oberfläche bei tiefen Substrattemperaturen und hohen Depositionsraten zu relativ ungeordneten, amorphen oder feinkörnig kristallinen Schichten. Bei hohen Temperaturen und geringen Auftreffraten hingegen stellt sich oft ein Gleichgewichtszustand von Adsorption und Desorption ein, wodurch kein weiteres

Schichtwachstum erfolgen kann. Für das Schichtwachstum können prinzipiell drei Wachstumsmodi unterschieden werden. Entscheidend für die jeweilige Art des Wachstums ist die Wechselwirkung zwischen Substrat- und Adatomen. Darüber hinaus kann sich der Wachstumsmodus eines bestimmten Materials auf einem Substrat auch während der Deposition ändern. Ursache hierfür ist der Übersättigungsgrad, der seinerseits von der Auftreffrate sowie der Substrattemperatur abhängig ist.

- *Schichtwachstum* (Frank-van der Merwe-Wachstum)
Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen Substrat- und Adsorbatatomen stärker als die zwischen benachbarter Schichtatome. Somit kann die Nukleation der nächsten Schicht erst nach vollständiger Bedeckung des Substrats erfolgen.
- *Schicht- und Inselwachstum* (Stranski-Krastanov-Wachstum)
Nach anfänglichem Schichtwachstum bilden sich auf diesen dreidimensionale Inseln aus. Dieser Wechsel kann beispielsweise durch eine Gitterfehlpassung und den damit einhergehenden Spannungen in der Schicht verursacht werden.
- *Inselwachstum* (Vollmer-Weber-Wachstum)
Ist die Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorbatatomen stärker als die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung, bilden sich bevorzugt dreidimensionale Keime, wodurch von Anfang an Inselwachstum erfolgt.

Mit Hilfe von PES-Untersuchungen können durch sorgfältige Auswertung der Intensitätsverhältnisse Aussagen bezüglich des jeweils vorliegenden Schichtwachstumsverhalten getroffen werden [193].

5.3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Charakterisierungsmethoden erläutert sowie die für diese Arbeit interessanten Anwendungsbereiche der einzelnen Methoden vorgestellt. Zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Grenz- und Oberflächen eignet sich vor allem die Photoelektronenspektroskopie. Daher wird in Abschnitt 5.3.1 auf die Grundlagen der PES detailliert eingegangen. Des Weiteren wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie und die Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GIXRD) zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der dünnen Schichten eingesetzt. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) diente ebenfalls zur Darstellung der Oberflächenmorphologie, wobei hier durch den sogenannten Elementkontrast auch Informationen über die chemische Zusammensetzung der Schichten erzielt werden können. Allerdings eignet sich für diese orts aufgelöste Analytik besonders die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), während die Tiefenverteilung der Elemente mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ermittelt wurde.

5.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (Photoemission) erlaubt die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse sowie der elektronischen Struktur von Grenz- und Oberflächen. Es existieren zahlreiche Monografien und Übersichtsartikel, die

eine detaillierte Beschreibung der theoretischen und praktischen Grundlagen dieser Methode enthalten, sowie eine Vielzahl von Arbeiten, welche die breitgefächerten, interdisziplinären Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie, Physik und Materialwissenschaft aufzeigen [194–198]. Die nachfolgenden Ausführungen konzentrieren sich im Besonderen auf die für die Arbeit essenziellen Aspekte der PES wie beispielsweise die prinzipielle Analyse der Spektren oder die Vorgehensweise bei der Bestimmung von Bandanpassungen an Halbleitergrenzflächen. Detailliertere Ausführungen zur Instrumentierung finden sich in der oben genannten Literatur.

Allgemeine Grundlagen und Messprinzip

Die physikalische Grundlage der PES beruht auf dem von Einstein [199] im Jahre 1905 als Quanteneffekt beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt. Nach dem „Einteilchenbild“ regen einfallende Photonen der Energie $h\nu$ Elektronen sowohl aus den Rumpfniveaus als auch aus Valenzzuständen an. Dies ist nur möglich, wenn eine Anregung aus besetzten Zuständen Ψ_i der Anfangszustandsenergie E_i in unbesetzte Zustände Ψ_f der Endzustandsenergie E_f erfolgt. Dazu muss die Strahlungsenergie $h\nu$ größer sein, als das Ionisationspotenzial I des Festkörpers. Ein Festkörper ist ein Vielteilchensystem. Somit kann eine quantenmechanisch konsequente Beschreibung des Photoemissionsprozesses nur durch die Angabe des Anfangs- und Endzustandes in einem „Ein-Schritt-Modell“ erfolgen. Als Näherung soll hier jedoch das von Berglund et al. [200, 201] vorgeschlagene „Drei-Schritt-Modell“ beschrieben werden, das eine getrennte Betrachtung der Schritte Anregung, Transport durch den Festkörper und Austritt des Photoelektrons aus dem Festkörper ermöglicht. Physikalisch widerspricht dieses Modell jedoch der Unschärferelation, da wohldefinierte Orts- und Impulskoordinaten impliziert werden. Außerdem finden Emissionen aus Oberflächen- und Bandlückenzuständen keine Berücksichtigung.

Die Wahrscheinlichkeit W_{fi} für die Anregung eines Photoelektrons ist nach „Fermis goldener Regel“ proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes für die Photoionisation:

$$W_{fi} \propto |\langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (5.4)$$

Die δ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung. \hat{H} ist der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld beschreibt. Die Einteilchen-Wellenfunktionen von Anfangs- Ψ_i und Endzustand Ψ_f sind in unendlich ausgedehnten Kristallen Blochfunktionen.

In Abbildung 5.9 ist ein Energieschema der Photoelektronenspektroskopie dargestellt. Bei der PES wird die Anzahl der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie gemessen, wodurch sich eine „Energieverteilungskurve“ (EDC) ergibt. Dieser Energieverteilungskurve, die ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte im Festkörper (DOS) liefert, ist, infolge inelastischer Streuprozesse, ein zusätzliches Spektrum von Sekundärelektronen überlagert. Für die Übertragung des Anregungsprozesses von einem Vielteilchen- in ein Einteilchenbild geht man von einer sehr schnellen Absorption des Photons aus, wodurch sich die Energiezustände in dieser Zeit nicht ändern. Für die Bindungsenergie $E_{B,k}$ eines Elektrons in einem kernnahen Rumpfniveau k bezogen auf das Ferminiveau E_F ergibt sich nach diesem Bild:

$$E^{B,k} = E_f - E_i - E_{kin,k}^P - \Phi^P \quad (5.5)$$

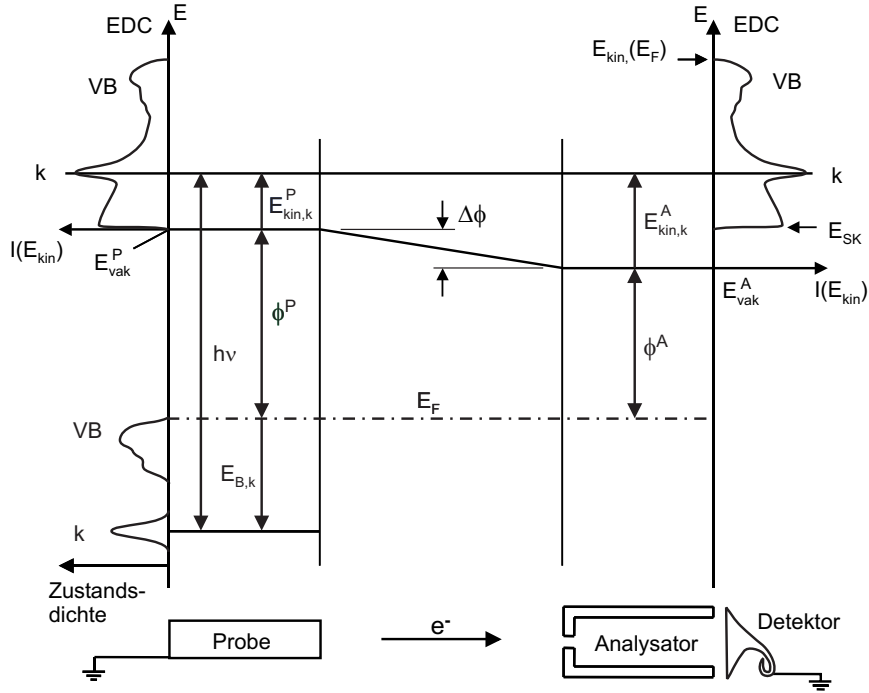


Abbildung 5.9: Darstellung des Photoelektronenprozesses mit angedeutetem Photoemissionsspektrum (EDC). Der linke Teil des Energieschemas beschreibt die Emission, der rechte Teil die Detektion eines Photoelektrons. Die Probe (P) und der Analysator (A) sind elektrisch kontaktiert, was ein Angleichen der Fermi-niveaus zur Folge hat. E_B ist die Bindungsenergie eines kernnahen Rumpfniveaus k bezogen auf die Fermienergie E_F , E_{vac} die Vakuumenergie, $h\nu$ die Anregungsenergie, Φ die Austrittsarbeit und E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons nach dem Verlassen der Probe. Ferner steht VB für die Valenzbandzustände und E_{SK} für die sogenannte Sekundärelektronenkante.

Dabei ist Φ^P die Austrittsarbeit der Probe und $E_{kin,k}^P$ die kinetische Energie des den Festkörper verlassenden Elektrons. Für diese gilt gemäß der Einstein-Relation, die sich aus dem linken Teil in Abbildung 5.9 ableiten lässt:

$$E_{kin,k}^P = h\nu - E_{B,k} - \Phi^P \quad (5.6)$$

Probe und Analysator stehen im elektrischen Kontakt, wodurch sich die Fermi-niveaus angleichen. In der Regel sind die Austrittsarbeiten von Probe Φ^P und Analysator Φ^A verschieden, so dass sich ein Kontaktpotenzial $\Delta\Phi$ einstellt. Dieses kann die Elektronen nach der Emission entweder beschleunigen oder abbremmen und führt dazu, dass die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer nicht mit der nach der Emission aus der Probe übereinstimmt. Durch das Kontaktpotenzial kann die Austrittsarbeit der Probe als unbekannte Größe aus Gleichung 5.6 eliminiert werden:

$$E_{kin,k}^A = h\nu - E_{B,k} - \Phi^P - (\Phi^A - \Phi^P) = h\nu - E_{B,k} - \Phi^A \quad (5.7)$$

Zur Bestimmung der auf das Fermi-niveau bezogenen Bindungsenergie E_B^k muss die Austrittsarbeit des Analysators durch Kalibrierungsmessungen an metallischen Proben bestimmt werden, denn hier stammen die Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie

vom Fermi-niveau, welchem konventionsgemäß die Bindungsenergie $E_{B,F} = 0 \text{ eV}$ zugeordnet wird. Somit ist der Nullpunkt der Bindungsenergieskala festgelegt und die Austrittsarbeit des Spektrometers kann nach Gleichung 5.7 ermittelt werden. Andererseits können wiederum bei bekanntem Φ_A alle gemessenen kinetischen Energien anhand Gleichung 5.7 in Bindungsenergien, die auf das Fermi-niveau bezogen sind, umgerechnet werden.

Im Gegensatz zu den ebenfalls in den PE-Spektren auftretenden Auger-Linien ist die Bindungsenergie der Photoelektronenlinien unabhängig von der Anregungsenergie. Beim Auger-Prozess zerfällt ein angeregter Zustand eines einfach ionisierten Ions, wie er beispielsweise bei der Photoemission entsteht, strahlungsfrei unter Emission eines zusätzlichen Auger-Elektrons. Die Auger-Linien sind, ähnlich wie die Photoelektronenlinien, elementspezifisch und ändern ihre kinetische Energie in Abhängigkeit der Bindungspartner eines Elements in der Probe. Da besonders die Feinstruktur der Auger-Linien empfindlich auf die chemische Umgebung reagiert, werden diese häufig bei der Interpretation von PE-Spektren miteinbezogen [202].

Die Austrittsarbeit der Probe Φ^P kann nach Gleichung 5.8 bei bekannter Anregungsenergie aus der bindungsenergetischen Lage der Sekundärelektronenkante BE_{SK} im PE-Spektrum bestimmt werden.

$$\Phi^P = h\nu - BE_{SK} \quad (5.8)$$

Beim Transport der Photoelektronen durch den Festkörper (zweiter Schritt im Drei-Schritt-Modell) erleidet ein Teil der Photoelektronen energetische Verluste aufgrund inelastischer Streuung an den Festkörperelektronen und Atomrümpfen. Dadurch werden Phononen, Plasmonen sowie Inter- und Intra-Bandübergänge von Valenzelektronen angeregt, was in den Spektren zu einer zu größeren Bindungsenergien verschobenen Satellitenstruktur der Photoemissionslinien führt. Durch Mehrfachstreuung der Photoelektronen entsteht ein strukturloser Untergrund, welcher, wie bereits zuvor erwähnt, der eigentlichen Energieverteilungskurve überlagert ist. Durch die inelastische Streuung nimmt die Anzahl der verlustfrei emittierten Photoelektronen exponentiell mit der Weglänge ab. Nach dem Durchlaufen der sogenannten mittleren freien Weglänge λ_e ist die Intensität der Photoelektronen auf $1/e$ abgesunken. λ_e ist abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen (siehe Abbildung 5.10), der chemischen Zusammensetzung [203] und der geometrischen Struktur des Festkörpers. Die mittlere freie Weglänge beträgt etwa $\lambda_e = 5 - 30 \text{ \AA}$ (2-15 Atomlagen) und ist somit deutlich kleiner als die Eindringtiefe der Photonen. Die geringe Informationstiefe und somit die hohe Oberflächenempfindlichkeit der PES ist also auf die mittlere freie Weglänge zurückzuführen. Die ebenfalls stattfindende elastische Streuung wird bei der Photoelektronenbeugung (XPD) ausgenutzt.

Im letzten Schritt wird die Transmission des Photoelektrons durch die Oberfläche beschrieben. An der Oberfläche ist die Translationssymmetrie des periodischen Potenzials senkrecht zur Oberfläche gebrochen, parallel zur Oberfläche dagegen bleibt sie erhalten. Die Parallelkomponente des Wellenvektors bleibt dabei bis auf einen reziproken Gittervektor erhalten, während sich die senkrechte Komponente des Wellenvektors aufgrund des Potenzialsprungs an der Oberfläche von der im Inneren des Festkörpers unterscheidet. Dadurch werden die Photoelektronen in Analogie zur Optik an der Oberfläche zu größeren Emissionswinkeln „gebrochen“.

Je nach gewählter Anregungsenergie $h\nu$ wird zwischen XPS ($h\nu = 100 - 1500 \text{ eV}$) und UPS ($h\nu = 5 - 100 \text{ eV}$) unterschieden. Darüber hinaus hat sich der Einsatz von Synchrotronstrahlung für oberflächenanalytische Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten weit

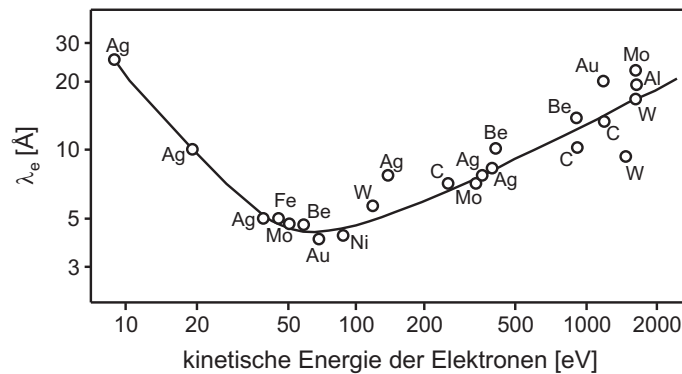


Abbildung 5.10: Mittlere freie Weglänge λ_e für Elektronen in Festkörpern als Funktion der kinetischen Energie [204].

verbreitet [198, 205]. Diese zeichnet sich, wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, vor allem durch die frei wählbare Anregungsenergie aus. Bei der XPS wird normalerweise die K_{α} -Röntgenstrahlung einer Al-Anode ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) oder einer Mg-Anode ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) verwendet, womit sich spektrale Auflösungen um 700–800 meV erzielen lassen, allerdings kann durch die Verwendung von Monochromatoren eine Verbesserung auf $< 400 \text{ eV}$ erreicht werden. Im Gegensatz dazu weisen die typischerweise bei der UPS verwendeten charakteristischen Emissionen einer He-Gasentladungslampe (HeI: $h\nu = 21,22 \text{ eV}$; HeII: $h\nu = 40,82 \text{ eV}$) lediglich eine natürliche Linienbreite von einigen meV auf, was eine Verbesserung der spektralen Auflösung bzw. gemessenen Linienbreite $\Delta E(FWHM)$ (engl. Full-Width at Half Maximum) zur Folge hat. Die spektrale Auflösung hängt ferner von der natürlichen Linienbreite aufgrund der endlichen Lebensdauer des Photolochs und dem Energieauflösungsvermögen des Analysators ab.

Analyse der PE-Spektren

Mit der Photoemission lassen sich die chemischen Eigenschaften und die elektronische Struktur der Oberfläche einer Probe untersuchen. Hierbei reagiert die Methode sehr empfindlich auf auftretende chemische oder elektronische Veränderungen, welche sich zum einen durch Bindungsenergieverschiebungen, aber auch durch veränderte Halbwertsbreiten, Intensitäten und Profilformen äußern können. Zudem treten gelegentlich völlige neue Emissionslinien auf. Eine mögliche Ursache für Bindungsenergieverschiebungen stellt die chemische Sensitivität von XPS-Messungen dar. In homoatomaren Festkörpern haben die Rumpfniveaus jeder Atomsorte feste Bindungsenergien, die auch tabelliert sind [206]. Betrachtet man nun ein Atom derselben Sorte in einem heteroatomaren Festkörper, so sind die Bindungen partiell ionisch. Die veränderte Elektronendichte wirkt sich auf das damit verbundene Potenzial und somit auch auf die Bindungsenergie der Rumpfelektronen aus. Die Differenz dieser beiden Bindungsenergien bezeichnet man auch als „chemische Verschiebung“. Eine einfache Abschätzung der chemischen Verschiebung kann näherungsweise über das Konzept der Elektronegativitäten erfolgen. Betrachtet man die chemische Bindung zwischen einem elektronegativeren Atom A und einem elektropositiveren Atom B, so findet man an A eine höhere Elektronendichte als an Atom B. Durch die erhöhte Coulomb-Abstoßung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen sind die Rumpfelektronen an A weniger stark gebunden, folglich wird eine kleinere Bindungsenergie gemessen. Für das Atom B sind die Verhältnisse dementsprechend umgekehrt. Die ausschlaggebende Größe

für die chemische Verschiebung ist also die Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Bindungspartner. Generell nimmt daher die Bindungsenergie mit steigender Oxidationszahl eines Elementes zu.

Zur Analyse einer Messung ist es erforderlich, mathematische Funktionen an die Spektren anzupassen [207]. Dies geschieht in der Regel durch die „least square fit“-Methode, bei der die Summe der Fehlerquadrate zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum iterativ minimiert wird. Mathematisch lässt sich die Linienform eines Rumpfniveaus bei der Photoemission als eine Faltung von Gauss- und Lorentzfunktionen beschreiben („Voigt-Funktion“). Der Gauss-Anteil bezieht sich auf das apparative Auflösungsvermögen des Spektrometers, während der Lorentz-Anteil durch die natürliche Linienbreite hervorgerufen wird. In dieser Arbeit wurde allerdings in Anbetracht der großen Anzahl von Spektren zur Verringerung des Rechenaufwandes zumeist eine von Kojima et al. [208] vorgeschlagene vereinfachte Linienform $I(E)$ eingesetzt, die eine Mittelung aus Gauss- und Lorentzfunktion darstellt.

$$I(E) = I_0 \cdot \left[\frac{1 + 4M(E - E_0)^2}{\Gamma^2} \cdot \exp \left((1 - M) \frac{4 \ln 2 (E - E_0)^2}{\Gamma^2} \right) \right]^{-1} \quad (5.9)$$

Dabei ist I_0 die maximale Intensität der Linie, E_0 deren Bindungsenergie, Γ deren Halbwertsbreite sowie M ein Mischungsparameter ($M=0$ für reines Gauss- und $M=1$ für reines Lorentz-Profil). Vergleichend dazu wurden außerdem „Pseudo-Voigt“-Funktionen [209], als weiterer näherungsweiser Ansatz zur Simulation der tatsächlichen Linienform, verwendet. Vor der Anpassung ist es allerdings erforderlich, zunächst den durch die Sekundärelektronen verursachten Untergrund mathematisch zu beschreiben und diesen im Anschluss vom Spektrum abzuziehen. In der Literatur wird hierzu eine Vielzahl von Ansätzen wie Polynom-, Stufen-, oder Energie-Verlust-Funktionen vorgeschlagen [207, 210, 211], deren Verwendung von der jeweiligen Form des Untergrunds abhängt [212].

Bei der Anpassung der Emissionslinien von Metallen und metallischen Verbindungen ist eine mehr oder minder starke Asymmetrie auf der höherenergetischen Seite zu berücksichtigen, die eine Folge der Abschirmung des Photolochs durch vorhandene, freie Ladungsträger ist. Anders ausgedrückt führen die Anregungen im Leitungsband des Metalls nach der Emission eines Elektrons aus einem kernnahen Niveau zu Energieverlustprozessen, welche sich aufgrund der quasikontinuierlichen Besetzung der Valenzbandzustände nicht in Form charakteristischer Satellitenlinien, sondern in einer Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien bzw. niedrigeren kinetischen Energien äußern. Diese Profilform wurde von Doniach et al. [213] erstmals im Jahr 1970 mathematisch beschrieben. Eine Möglichkeit die asymmetrische Linienform zu erfassen, besteht dabei in der Zugrundelegung eines exponentiellen Messsignal-Abfalls auf der höherenergetischen Seite der Emissionslinie [207]. Bei den Anpassungen in dieser Arbeit wurde als Näherung ein Asymmetrieparameter α eingeführt und somit der Ausdruck $E - E_0$ in Gleichung 5.9 durch

$$\frac{E - E_0}{1 + \alpha(E - E_0) / \Gamma} \quad (5.10)$$

ersetzt. Um die Zahl der fünf in Gleichung 5.9 bzw. 5.10 enthaltenen „Fit-Parameter“ zu verringern, kann teilweise auf vorhandene Referenzdatenbanken oder theoretisch vorgegebene Werte zurückgegriffen werden. So kann beispielsweise das Intensitätsverhältnis eines durch die Spin-Bahn-Aufspaltung verursachten Dubletts bei Emissionen aus p-, d-

und f-Orbitalen über die Anzahl der möglichen Entartungen einer Kopplung abgeschätzt werden. Die energetische Aufspaltung des Dubletts hingegen kann in der Literatur nachgeschlagen werden, ebenso die Bindungsenergien der intensivsten Emissionslinien eines Elements [206]. Gleichzeitig ist es sinnvoll, diese Literaturwerte durch die Erstellung einer eigenen Statistik zu verifizieren. Das Ziel der Anpassung ist die Extraktion der für die Auswertung wichtigen Parameter E_0 (Bindungsenergie), Γ (Halbwertsbreite) und I_0 (maximale Intensität). Hinsichtlich der Genauigkeit der ermittelten Bindungsenergiewerte ist ein Fehler von $\pm 0,05$ eV zu berücksichtigen.

Zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung einer Probe im oberflächennahen Bereich werden die Intensitäten der Emissionslinien verwendet, welche sich aus der Fläche unterhalb einer Linie nach erfolgtem Untergrundabzug ergeben. Zur Beschreibung der Intensität einer Photoelektronenlinie muss neben der Konzentration eines Elements noch eine Vielzahl weiterer Größen berücksichtigt werden [214]. In der Regel lassen sich jedoch die geräte- und geometrieabhängigen Parameter weitgehend zu einer Konstanten zusammenfassen.

$$I \propto \sigma \int N \exp \left\{ \frac{-z}{\lambda_e \cos \theta} \right\} dz \quad (5.11)$$

λ_e steht dabei für die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahls, θ für den Winkel zwischen der Normalen der Probenoberfläche und dem Analysator, σ für den Wirkungsquerschnitt bei der Photoionisation und N für die Dichte von Atomen eines Elementes. z ist die Koordinate senkrecht zur Oberfläche.

Zur Quantifizierung der mit dem „PHI“-Gerät gemessenen Spektren wurden vom Hersteller empirisch ermittelte „Empfindlichkeitsfaktoren“ S_x verwendet [206], in welchen der Anregungsquerschnitt für einen bestimmten Übergang, die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, die Transmission des Analysators sowie die Winkelabhängigkeit der Photoemission zusammengefasst werden. Somit ergibt sich für die quantitative Analyse einer Probe mit zwei Elementen A und B die relativ einfache Beziehung:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\left(\frac{I_A}{S_A} \right)}{\left(\frac{I_B}{S_B} \right)} = \frac{I_A}{S_A} \cdot \frac{S_B}{I_B} \quad (5.12)$$

Die Genauigkeit einer solchen Quantifizierung liegt im Bereich von 10-20 %, die Erfassungsgrenze im günstigsten Fall im ‰-Bereich [206]. Für die mittels SXPS gewonnenen Daten konnte nur eine grobe Abschätzung der Elementzusammensetzung durchgeführt werden, da hierzu lediglich die berechneten Anregungsquerschnitte nach Yeh und Lindau [215] zur Verfügung standen.

Die Schichtdicke von hinreichend dünnen aufgedampften Schichten oder Oxidfilmen kann aus XPS-Messungen bestimmt werden, indem die in Gleichung 5.11 diskutierten Abhängigkeiten der Intensität von der mittleren freien Weglänge λ_e der Elektronen und dem Winkel zwischen Analysator und der normalen auf der Probenoberfläche θ ausgenutzt werden. Nach dem Aufbringen einer dünnen Schicht der Dicke d müssen die Elektronen aus dem Substrat eine zusätzliche Strecke auf dem Weg zum Analysator zurücklegen, wobei deren Zahl exponentiell abnimmt. Aus Gleichung 5.11 fallen dadurch bei der Bildung

des Intensitätsverhältnisses alle Terme mit Ausnahme des Exponentialterms weg. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass beide Messungen bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, homogene Schichten vorliegen und die Verteilung des Elements A vor und nach der Schichtabscheidung gleich ist.

$$\frac{I_d^{Sub}}{I_0^{Sub}} = \exp \left\{ -\frac{d}{\lambda_e \cos \theta} \right\} \quad (5.13)$$

Somit kann durch die Bildung des Intensitätsverhältnisses einer Substrat-Emissionslinie vor I_0^{Sub} und nach der Schichtdeposition I_d^{Sub} auf die Schichtdicke geschlossen werden, da θ durch die Messgeometrie festgelegt ist und λ_e aus Abbildung 5.10 entnommen werden kann [202]. Gemäß Gleichung 5.14 ist es ebenso möglich, die Dicke des aufgetragenen Films anhand des Intensitätsverhältnisses einer Schicht-Emissionslinie nach der Abscheidung einer dünnen Schicht I_d^{Film} und einer „dicken“ Schicht I_0^{Film} (keine Substratmissionen mehr detektierbar) zu ermitteln.

$$\frac{I_d^{Film}}{I_0^{Film}} = 1 - \exp \left\{ -\frac{d}{\lambda_e \cos \theta} \right\} \quad (5.14)$$

Photoelektronenspektroskopie an Grenz- und Oberflächen von Halbleitern

Wie bereits zuvor erwähnt, muss in regelmäßigen Abständen die Lage des Fermi-niveaus durch Kalibrierungsmessungen an metallischen Referenzproben überprüft werden. Typischerweise werden hierzu Au-, Ag- und Cu-Standards verwendet, wobei deren Oberflächen vor jeder Messung mittels Ionenätzen „gereinigt“ werden müssen. Besonders für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Halbleitern muss die exakte Lage der Fermi-niveaus bekannt sein, denn dieses ist in den entsprechenden Spektren nicht sichtbar. Die Kalibrierungsmessungen erlauben außerdem eine Überprüfung der Linearität der Energieskala.

Bei Halbleitern kann sich die Fermi-niveau-Position in der Bandlücke verschieben, was eine Veränderung der Bindungsenergie aller Rumpfniveaus (bezüglich des Fermi-niveaus) zur Folge hat. Die Lage des Fermi-niveaus hängt maßgeblich von der Dotierung des Halbleiters ab. Bereits in Abschnitt 2.1.2 wurde erläutert, dass allerdings auch elektronische Zustände an der Oberfläche zu einer Bandverbiegung und somit zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus führen können. Aufgrund der im Vergleich zur Breite der Raumladungszone sehr viel kleineren mittleren freien Weglänge der Photoelektronen ($\lambda_e \ll W$) kann die Dotierung des Halbleiters folglich nur dann ermittelt werden, wenn eine Flachbandsituation vorliegt.

Zur Festlegung der Fermi-niveau-Position in der Bandlücke ist zum einen die zuvor beschriebene Energiekalibrierung an metallischen Proben erforderlich und zum anderen muss die Lage des Valenzbandmaximums anhand der gemessenen Spektren bestimmt werden. Dies kann entweder durch einfache lineare Extrapolation [216] zur Bindungsenergie-Achse oder durch eine mathematische Anpassung auf der Grundlage der (instrumentell verbreiterten) theoretischen Valenzband-Zustandsdichte erfolgen [217]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erstere Verfahren verwendet, da dieses einen deutlich geringeren analytischen Aufwand erfordert. Jedoch ist dabei von einem relativ großen Fehler ($\pm 0,05 - 0,10$ eV) auszugehen, da die Valenzbandkante, wie in Abbildung 5.11(a) am Beispiel polykristallinen CdTe gezeigt, oftmals auf unterschiedliche Weise zur x-Achse extrapoliert werden kann. Der Messfehler lässt sich aber durch Mittelung über zahlreiche experimentell bestimmte

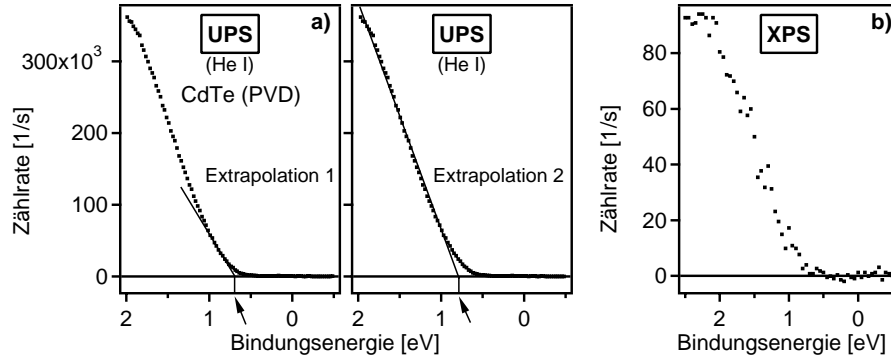


Abbildung 5.11: Bestimmung der Lage des Valenzbandmaximums anhand der gemessenen Spektren durch lineare Extrapolation zur Bindungsenergie-Achse. Die Extrapolation der Valenzbandkante kann auf unterschiedliche Weise erfolgen (siehe Bild (a)) und ist somit mit einem relativ großen Fehler verbunden. Ferner verdeutlicht der Vergleich der Bilder (a) und (b), dass sich die Valenzbandkante bei einer UPS-Messung gegenüber der im entsprechenden XP-Spektrum durch eine deutlich höhere Zählrate auszeichnet.

Werte (Statistik) auf $\pm 0,05$ eV begrenzen. Bei XPS-Messungen weisen die Valenzbandemissionen in der Regel sehr geringe Zählraten auf (siehe Abbildung 5.11(b)), weshalb es sich in der Praxis empfiehlt, die Lage des Valenzbandmaximums vergleichsweise auch aus UP-Spektren zu ermitteln. Die UPS zeichnet sich aufgrund der Energieabhängigkeit der Anregungsquerschnitte [215] durch deutlich höhere Intensitäten im Valenzbandbereich aus und ist daher prädestiniert als Methode zur Spektroskopie der komplizierten Valenzbandstrukturen.

Die PES ermöglicht die Bestimmung der Bandanpassung von Halbleiter-Heterogrenzflächen [36, 216]. In Abbildung 5.12 ist die typische Vorgehensweise zur Erfassung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} anhand von XPS-Messungen dargestellt. Da mit Hilfe der PES lediglich Informationen über die elektronisch besetzten Zustände gewonnen werden können, kann die Lage des Leitungsbandminimums nicht erfasst werden. Aus diesem Grund müssen zur Ermittlung der vollständigen Bandanpassung Literaturwerte für die Bandlücke der untersuchten Halbleitermaterialien verwendet werden, um die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} zu extrapolieren. Zunächst wird, ausgehend von der unbeschichteten Substratoberfläche, der Abstand eines bestimmten Rumpfniveaus bezüglich des Valenzbandmaximums $E_{B,RN}^{VBM}(Sub)$ ermittelt. Der Abstand eines Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum ist eine Materialkonstante, d.h. er ist unabhängig von der Dotierung oder auftretenden Bandverbiegungen. Während der schrittweisen Abscheidung des Schichtmaterials sollten die pro Schritt aufgetragenen Schichtdicken sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen sein und zu Beginn des Experiments nur den Bruchteil einer Monolage betragen. Nach jedem Depositionsschritt werden die Rumpfniveau- und Valenzbandemissionen von Substrat und Schicht gemessen, bis die abgeschiedene Schicht eine Dicke erreicht hat, bei der keine Substratmissionen mehr zu beobachten sind ($\approx 3 \lambda_e$ [202]). Von der reinen Schicht hinreichender Dicke wird ebenfalls der Abstand eines Rumpfniveaus bezüglich des Valenzbandmaximums $E_{B,RN}^{VBM}(Schicht)$ bestimmt. Nach Gleichung 5.15, die sich aus Abbildung 5.12 ableiten lässt, kann somit aus diesen Materialkonstanten sowie der Bindungsenergie Differenz der entsprechenden Rumpf-

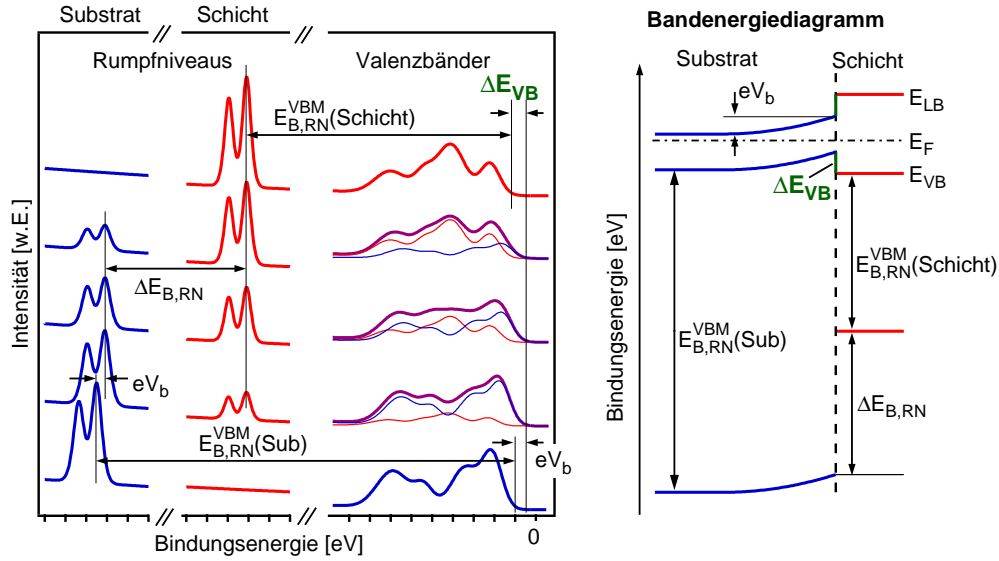


Abbildung 5.12: Vorgehensweise zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} an Halbleiter-Heterogrenzflächen aus XPS-Valenzband- und Rumpfniveau-Emissionen.

niveaus von Substrat und Schicht $\Delta E_{B,RN}$ der Wert der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} berechnet werden.

$$\Delta E_{VB} = |E_{B,RN}^{VBM}(Sub) - E_{B,RN}^{VBM}(Schicht)| - |\Delta E_{B,RN}| \quad (5.15)$$

Für alle experimentell zu bestimmenden Größen in Gleichung 5.15 ist ein Messfehler um $\pm 0,05$ eV zu berücksichtigen. Da sich diese addieren kann der Valenzbandsprung lediglich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,10$ eV angegeben werden. Durch die schrittweise Schichtabscheidung kann die Entwicklung der chemischen und elektronischen Grenzflächeneigenschaften beobachtet werden. Dies ist von großer Wichtigkeit für das Verständnis der Grenzflächeneigenschaften. In theoretischen Arbeiten wurde gezeigt, dass die typischen Volumeneigenschaften eines Halbleiters nach der Deposition von etwa drei Monolagen erreicht werden [11]. Experimentell können diese Berechnungen anhand auftretender Veränderungen in den PES-Messungen im Verlauf der sukzessiven Schichtabscheidung verifiziert werden. Eine sinnvolle Aussage über die Bandanpassung kann nur erfolgen, wenn die Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfniveaus von Substrat und Schicht parallel erfolgen ($\Delta E_{B,RN} = \text{konstant}$). Ein solcher (paralleler) Bindungsenergieverlauf wird dadurch verursacht, dass Ladungen an der Grenzfläche oder in der Schicht im Substrat eine schichtdickenabhängige Bandverbiegung induzieren. Im deponierten Film bildet sich, aufgrund der zur vollständigen Abschwächung des Substrat-Signals erforderlichen Schichtdicke von wenigen Nanometern, typischerweise keine Bandverbiegung aus. Im Falle eines nicht konstanten Verlaufs von $\Delta E_{B,RN}$ ist dies auf chemische Grenzflächenreaktionen, eine veränderte elektronische Struktur oder eine hohe Dotierung der Schicht, wie sie beispielsweise bei degenerierten Halbleitern vorliegt, zurückzuführen. In diesen Fällen ist die experimentelle Bestimmung der Bandanpassung mit Hilfe der PES nur sehr bedingt oder gar nicht möglich.

5.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zählt zu den sogenannten Rastersondenmethoden und ist eine Weiterentwicklung des von Binnig, Rohrer et al. [218] zu Beginn der 80er Jahre entwickelten Rastertunnelmikroskops (STM). Es ermöglicht die dreidimensionale Abbildung von Oberflächen mit atomarer Auflösung im Realraum [219]. Dabei sind weder UHV-Bedingungen noch eine aufwändige Probenpräparation erforderlich und es können im Gegensatz zum STM auch isolierende Proben untersucht werden. Zudem ist das AFM in flüssigen Medien einsetzbar, wodurch dieses in der Zwischenzeit auch in anderen naturwissenschaftlichen Bereichen wie z.B. der Biologie [220, 221] oder Elektrochemie [222] eingesetzt wird. In der Literatur findet sich eine breite Übersicht über die Methode selbst sowie zahlreiche Anwendungsbeispiele, die deren vielseitige Einsetzbarkeit dokumentieren [223, 224].

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden die Wechselwirkungen zwischen der atomar scharfen Spitze, die an der Unterseite eines Federarm („Cantilever“) befestigt ist, und der Probenoberfläche über die Auslenkung dieser Biegefeder registriert. Die Spitzen werden typischerweise aus Si_3N_4 oder hoch dotiertem Si gefertigt und weisen einen Spitzenradius im Bereich von 10 - 50 nm auf, während die Länge der Feder um 0,4 mm beträgt. Je nach Art der zwischen Probe und Spitze wirkenden Kräfte finden verschiedene Messverfahren zur Bilderzeugung Anwendung: In großer Entfernung von der Oberfläche wirkt auf die Spitze überwiegend eine durch schwache van der Waals-Kräfte verursachte anziehende Wechselwirkung. Diese wird im sogenannten „Non-Contact-Mode“ [225] ausgenutzt. Wie schon aus dem Namen hervorgeht, besteht kein direkter mechanischer Kontakt zwischen Messsonde und Probe, wodurch dieses Verfahren vor allem zur Untersuchung schwach gebundener Adsorbate oder weicher Schichten prädestiniert ist. Wird die Messspitze der Probenoberfläche weiter angenähert, kommt es zur Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Probe, was unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips eine abstoßende Wechselwirkung zur Folge hat. In diesem Bereich wird das AFM im sogenannten „Contact-Mode“ [219] betrieben. Dazu wird der Cantilever mit Hilfe einer Piezo-Keramik-Steuerung der Probe so lange angenähert, bis dieser durch das abstoßende Potenzial der Oberflächenatome eine Ablenkung in z-Richtung erfährt. Die Auslenkung der Spitze wird durch das Hook'sche Gesetz beschrieben und in der Regel optisch detektiert. Hierzu ist in der Praxis die „Beam-Bounce-Methode“ [226] weit verbreitet, bei der zunächst der Lichtfleck einer Laserdiode auf das vordere Ende des Cantilevers fokussiert und im Messbetrieb der reflektierte Strahl mit Hilfe eines ortsempfindlichen Photodetektors erfasst wird. Für den Contact-Mode kann zwischen zwei unterschiedlichen Betriebsarten ausgewählt werden, indem die Auslenkung des Cantilevers entweder direkt zur Bilderzeugung genutzt wird („Constant-Height-Mode“) oder durch ständiges Nachführen der Spitze entlang der Oberflächentopographie konstant gehalten wird („Constant-Force-Mode“).

Im Rahmen dieser Arbeit fand das kombinierte AFM/STM-Gerät *Autoprobe CP 5 Research* der Firma Thermomicroscopes Verwendung, welches zur Charakterisierung der morphologischen Schichteigenschaften (insbesondere Rauigkeit und Korngröße) ausschließlich im Contact-Mode betrieben wurde.

5.3.3 Sonstige Methoden

Auf die im übrigen verwendeten Methoden wird an dieser Stelle nicht im Detail eingegangen. Für weitere Informationen wird daher auf die jeweilige Fachliteratur verwiesen. Im

Folgenden findet sich lediglich eine kurze Vorstellung der wichtigsten Eigenschaften sowie eine Erläuterung der für diese Arbeit wichtigen Anwendungsbereiche.

Röntgenbeugung

Die strukturelle Charakterisierung der Proben erfolgte mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) [227]. In der Regel wurde dazu ein *Siemens D500* in der Bragg-Brentano-Geometrie ($\Theta/2\Theta$) verwendet. Bei diesem Gerät erfolgt jedoch keine Trennung der $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung, was die Auflösung einschränkt. Zur Untersuchung dünner Schichten eignet sich insbesondere die Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GIXRD). Hierbei kann die Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Materie durch die Variation des Einfallswinkels gesteuert werden [198]. Im Falle sehr flacher Winkel stammen die gewonnenen Strukturinformationen somit überwiegend aus dem oberflächennahen Bereich (< 400 nm). Für die GIXRD-Messungen wurde ein Gerät der Firma Rigaku mit Drehanode eingesetzt.

Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse

Das Prinzip der rasterelektronischen Messmethoden basiert auf dem Beschuss der zu untersuchenden Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl und der Auswertung der durch Streu- bzw. Sekundärprozesse von der Probe abgegebenen Signale. Ein Überblick über die Funktionsweise solcher Geräte sowie die Möglichkeiten zur Nutzung der unterschiedlichen Messsignale findet sich in einer Vielzahl von Lehr- und Fachbüchern [178, 228].

Der bilderzeugende Kontrast bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) beruht auf der Detektion unterschiedlicher Kategorien von Elektronen. Dazu zählen einerseits die (quasi-)elastisch an den Atomkernen rückgestreuten Primärelektronen (BSE) in einem Energiebereich von $50 \text{ eV} < E < E_0$ und andererseits die Sekundärelektronen (SE) mit einer Energie $< 50 \text{ eV}$. Die SE entstehen durch das Herausschlagen locker gebundener Valenzelektronen und stammen in der Regel aus einer Tiefe bis etwa 10 nm. Diese Oberflächen sensitivität in Verbindung mit der starken Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel der Primärelektronen prädestiniert den SE-Modus zur Abbildung der Oberflächenmorphologie der Probe. Die Austrittstiefe der BSE dagegen, die u.a. von der Energie der Primärelektronen abhängt, beträgt in der Regel einige hundert nm. Die Intensität der BSE nimmt mit der Ordnungszahl zu. Dadurch ermöglicht der BSE-Modus eine ordnungszahlspezifische Abbildung der Probenoberfläche. Für die morphologischen Untersuchungen wurden ein REM (*Zeiss 962*) mit einer Wolframhaarnadelkathode verwendet. Da mit diesem Gerät lediglich 10000-fache Vergrößerungen erreicht werden konnten, wurde zusätzlich ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM) der Firma Philips (Modell *XL 30 FEG*) eingesetzt. Durch die feinfokussierende Feldemissionskathode sind hiermit deutlich höhere Vergrößerungen möglich.

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wird als orts aufgelöste Methode zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse eingesetzt. Als Messsignal dient dazu die charakteristische Röntgenstrahlung, die durch die inelastische Streuung der Primärelektronen an den Atomkernen entsteht. Die Tiefenauflösung der ESMA liegt im Bereich von $1 - 5 \mu\text{m}$ („Anregungsbirne“). Das wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) zeichnet sich gegenüber energiedispersiven Systemen (EDS), die inzwischen häufig an Rasterelektronenmikroskopen zur qualitativen Übersichtsanalyse zu finden sind, durch eine bes-

sere Nachweisempfindlichkeit (0,01 Gew.%) bei gleichzeitig höherer spektraler Auflösung (≈ 150 eV) aus. Die Kalibrierung des eingesetzten Gerätes (*Camebax SX 50* der Firma Cameca) erfolgte an hochreinen Standardproben aus elementarem Te bzw. Cd.

Sekundärionenmassenspektrometrie

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) [229, 230] handelt es sich um eine nicht zerstörungsfreie Methode zur Analyse von Festkörperoberflächen oder dünnen Schichten. Das Messprinzip beruht auf der Freisetzung von positiv oder negativ geladenen Ionen aus der Oberfläche des Festkörpers durch ionenstrahlinduzierte Festkörperzerstäubung und der anschließenden massenspektrometrischen Analyse dieser Sekundärionen. Die SIMS weist eine Tiefenauflösung von typischerweise 5 - 10 nm auf und eignet sich zudem aufgrund ihrer hohen Erfassungsgrenze (ppm bis ppb-Bereich) für den Nachweis von Spurenelementen. Von den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der SIMS fand im Rahmen dieser Arbeit die Tiefenprofilanalytik Verwendung. Für diese Untersuchungen stand am Institut ein Gerät des Typs *IMS 5f* der Firma Cameca zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung der Ar^+ -Ionen betrug 12,5 keV, der Primärionenstrom ≈ 80 nA und die Größe des Rasterflecks $500 \mu\text{m}$.

Diskussion der Ergebnisse

Kapitel 6

Die CdTe/Te - Grenzfläche

Ein Schwerpunktthema dieser Arbeit stellte die Untersuchung von (Rückkontakt-) Grenz- und Oberflächen, wie sie bei der etablierten Prozessfolge der Firma ANTEC auftreten, dar. Dazu zählt in erster Linie der nasschemische Ätzprozess. Bei der Modulfertigung wird die Oberfläche der mittels CSS abgeschiedenen CdTe-Schicht in alternierender Reihenfolge mit Wasser und NP-Ätzlösung besprüht. Dieser Vorgang wurde im Labormaßstab näherungsweise durch Eintauchen der Proben in ein mit der Ätzlösung gefülltes Becherglas simuliert (siehe Abschnitt 5.2.2). Eine solche Vorgehensweise ist in der Literatur als Standardverfahren für den Ätzprozess anerkannt [122, 145, 149]. In Abschnitt 6.1 werden die Auswirkungen auf die strukturellen, morphologischen und elektronischen Eigenschaften der CdTe-Schichten erläutert und mit den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur verglichen. Da der Ätzprozess bekanntermaßen zur Bildung einer kristallinen elementaren Te-Schicht an der Oberfläche führt [122, 144–146, 231], ist es von Interesse, diesen technologisch aufwändigen und damit teuren Prozessschritt durch ein einfacheres Vakuum-Schichtdepositionsverfahren zu ersetzen. In Abschnitt 6.2 werden aus diesem Grund die elektronischen Eigenschaften von CdTe/Te-Kontakten erläutert, bei denen das elementare Te (Te^0) durch thermisches Verdampfen im Vakuum abgeschieden wurde. Ein Vergleich der Kontakteigenschaften der auf unterschiedliche Weise präparierten CdTe/Te-Grenzflächen in Verbindung mit einer Bewertung bezüglich der Auswirkungen für die Solarzelle findet sich in Abschnitt 6.3.

6.1 Der nasschemische Ätzprozess

Der nasschemische Ätzprozess ist trotz zahlreicher Nachteile (Unterbrechung des Vakuumprozesses, mangelhafte Reproduzierbarkeit, großer technologischer und finanzieller Aufwand) nach wie vor für die Herstellung hocheffizienter CdTe-Solarzellen unverzichtbar. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Studien, in denen die Bedeutung des Ätzschrittes sowohl für die Rückkontaktbildung als auch für die gesamte Solarzelle untersucht wurde. Trotzdem ergibt sich aus der Betrachtung der bisherigen Erkenntnisse kein schlüssiges Bild. Daher wurden im Verlauf dieser Arbeit zahlreiche Untersuchungen bezüglich des Ätzprozesses durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden im Folgenden unter Berücksichtigung der Literatur diskutiert. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die präsentierten Ergebnisse ausschließlich anhand aktivierter Proben aus der ANTEC-Fertigung gewonnen wurden. Untersuchungen an nicht-aktivierten ANTEC-Proben ergaben keine nennenswerten Unterschiede. Eine Ausnahme stellen in dieser Hinsicht allerdings die nicht-aktivierten CdTe-Einkristalle dar.

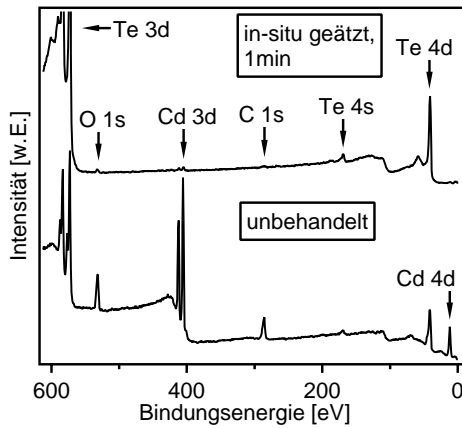


Abbildung 6.1: XP-Übersichtsspektren einer unbehandelten und einer in-situ geätzten CdTe-Probe.

6.1.1 Struktur der geätzten CdTe-Oberfläche

Zusammensetzung und Morphologie

In Abschnitt 5.2.2 wurden bereits ausführlich die chemischen Reaktionen an der Oberfläche einer CdTe-Probe während des Ätzvorgangs beschrieben. Mit Hilfe der PES kann die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche untersucht werden. Abbildung 6.1 zeigt die XP-Übersichtsspektren einer CdTe-Probe vor und nach dem in-situ durchgeführten Ätzprozess. Das Spektrum der unbehandelten Probe weist neben den verschiedenen Te- und Cd-Niveaus zusätzliche Emissionen auf, die auf die typischen Kontaminationen aus der Luft, Kohlenstoff und Sauerstoff, zurückzuführen sind. Nach dem Ätzen dagegen ist die *C* 1*s*-Emission nahezu vollständig verschwunden und das *O* 1*s*-Signal erheblich abgeschwächt. Offensichtlich ermöglicht die nasschemische in-situ Präparation die Erzeugung nahezu verunreinigungsfreier Oberflächen. Die ebenfalls stark reduzierten Intensitäten der Cd-Emissionen belegen, dass durch den Ätzangriff präferenziell Cd gelöst wird und somit eine Te-Anreicherung im Oberflächenbereich entsteht. In Abbildung 6.2 sind SXP-Spektren einer zunächst unbehandelten und im Anschluss in-situ geätzten CdTe-Probe wiedergegeben. Dargestellt sind das *Te* 4*d*- und das *Cd* 4*d*-Niveau mit dem Valenzbandbereich. Die gewählte Anregungsenergie von $h\nu = 130$ eV bedingt eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit mit einer mittleren freien Weglänge im Bereich 4-5 Å (siehe dazu auch Abbildung 5.10). Infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung ungepaarter Elektronen sind bei der Photoemission die p-, d- und f-Niveaus in Dubletts aufgespalten. So ist beispielsweise beim CdTe die *Te* 4*d*_{5/2}-Linie im Vergleich zur *Te* 4*d*_{3/2}-Linie um 1,45 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben und weist zudem eine höhere Intensität auf. Im Folgenden wird daher immer die intensivere Linie zur Bestimmung der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus herangezogen. Die *Te* 4*d*-Emission der unbehandelten CdTe-Probe zeigt zwei Dubletts, die zum einen vom CdTe-Substrat und zum anderen vom Te-Oxid an der Oberfläche stammen. In der Literatur werden unterschiedliche Produkte für die natürliche Oxidation von CdTe diskutiert [78, 232, 233]. Hierzu zählen in erster Linie das CdTeO₃, das TeO₂, sowie das CdO, wobei sich das CdTeO₃ formal aus TeO₂ und CdO zusammensetzen lässt. Die chemische Verschiebung von 3,7 eV zu größeren Bindungsenergien ist auf die unterschiedlichen Oxidationszahlen von -2 im CdTe und +4 im CdTeO₃ bzw. TeO₂ zurückzuführen. Die Cd 4*d*-Emission dagegen weist keine deutlich verschobene Oxidkomponente auf. Dies entspricht auch den Erwartungen, da das Cd sowohl im CdTe als auch im CdO die formale Oxidationszahl +2 besitzt. Vergleicht man die Elektrone-

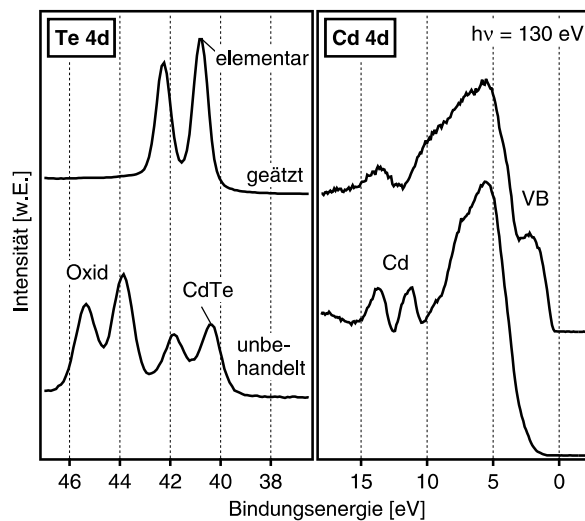


Abbildung 6.2: SXP-Spektren einer zunächst unbehandelten und anschließend in-situ geätzten CdTe-Probe. Dargestellt sind die *Te 4d*- und die *Cd 4d*-Emission sowie der Valenzbandbereich. Durch die gewählte Anregungsenergie von 130 eV wird eine hohe Oberflächenempfindlichkeit erreicht.

gativitäten nach Pauling von Tellur (2,1) und Sauerstoff (3,44), so ist für die Cd-Atome in der Oxidumgebung eine geringere Elektronendichte und somit eine etwas größere Bindungsenergie zu erwarten. Tatsächlich ist die Asymmetrie der *Cd 4d*-Linie ein Indiz für das Vorliegen zweier Komponenten, wobei sich die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse insbesondere auf die Feinstruktur der hier nicht dargestellten Cd-Auger-Emissionen auswirken. Nach dem Ätzen zeigt die *Te 4d*-Emission keine Oxidkomponente mehr. Dies verdeutlicht einerseits, dass der Ätzvorgang selbst keine Oxide an der Oberfläche hervorruft und andererseits, dass durch die Präparation unter Inertgasatmosphäre jegliche Oxidation der Oberfläche nach dem Ätzvorgang verhindert wird. Somit kann das verbleibende *O 1s*-Signal nach dem Ätzen (siehe Abbildung 6.1) auf Sauerstoff-Adsorbate an der Oberfläche zurückgeführt werden.

Die Entstehung von Adsorbaten an der Oberfläche lässt sich bei der nasschemischen Präparation auch durch die in-situ-Prozessierung nicht vollständig unterdrücken. Im Vergleich zur unbehandelten Probe weist die *Te 4d*-Linie der geätzten Probe eine um 0,5 eV größere Bindungsenergie auf. Ursache hierfür ist eine veränderte Oxidationszahl der Te-Atome durch die Entstehung einer elementaren Te-Schicht (Te^0) an der Oberfläche. Gestützt wird dies durch die Tatsache, dass das *Cd 4d*-Signal nach dem Ätzen nahezu vollständig verschwunden ist. Das Valenzbandmaximum ist um ca. 1 eV in Richtung des Fermi-niveaus verschoben, was auf einen Valenzbandsprung an der CdTe/Te-Grenzfläche hinweist. Die elektronischen Kontakteigenschaften werden in Abschnitt 6.1.2 im Detail beschrieben. Elementares Te besitzt als Halbmetall eine Bandlücke von $E_g = 0,33$ eV [234]. Offensichtlich wird die Lage des Valenzbandmaximums nach dem Ätzen durch das elementare Te bestimmt. Somit bestätigt die SXP-Untersuchung die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur [122, 144–146, 231].

Die XP-Spektren in Abbildung 6.3 stammen von CdTe-Proben, die zunächst zum Entfernen der Oxidschicht gesputtert (ionengeätzt) und im Anschluss auf unterschiedliche Weise in-situ geätzt wurden. Verglichen mit der üblichen Verfahrensweise beginnt durch das vorherige Beseitigen des Oxids der Ätzvorgang praktisch mit der charakteristischen Blasenbildung (siehe Abschnitt 5.2.2). Damit sollte der Einfluss von Ätzzeit und Verdünnungsgrad der Lösung auf das Ätzverhalten untersucht werden. Die *Te 3d*-Emission zeichnet sich bei XPS-Messungen gegenüber der *Te 4d*-Linie durch eine höhe-

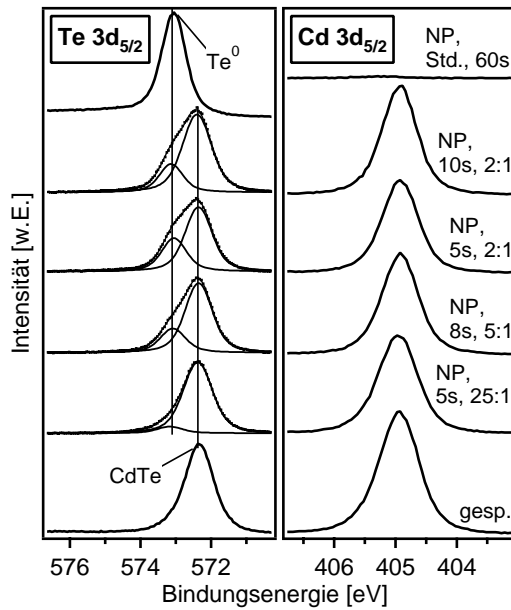


Abbildung 6.3: XP-Spektren einer gesputterten sowie unterschiedlich in-situ geätzter CdTe-Proben im Vergleich. Dargestellt sind die $Te\ 3d_{5/2}$ - und die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie. Die Verdünnung der Standardätzlösung erfolgte mit deionisiertem Wasser. Ausserdem wurden teilweise die Ätzzeiten variiert.

re Intensität (siehe Abbildung 6.1) sowie eine deutlich größere Spin-Bahn-Aufspaltung ($\Delta E_{SB}^{Te\ 3d}(CdTe) = 10,38 \pm 0,02\text{ eV}$) aus. Da dies die Anpassung erleichtert, wird im Folgenden bei XPS-Untersuchungen stets die $Te\ 3d$ -Emission zur Auswertung herangezogen. Die Anpassung zeigt, dass die gemessene $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie nach der Behandlung mit verdünnter NP-Ätze aus der Überlagerung zweier Komponenten resultiert, welche zum einen vom Te^0 und zum anderen von den Te-Atomen im CdTe stammen. Der Anteil der höherenergetischen Te^0 -Komponente hängt stark vom Verdünnungsgrad der Lösung ab. Während bei starker Verdünnung (25:1) der Ätzangriff und somit die Te^0 -Bildung eher gering ist, kann bei schwacher Verdünnung (2:1) eine deutliche Zunahme der Te^0 -Komponente beobachtet werden. Nach dem Ätzen mit der NP-Standardlösung ist die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emission des CdTe-Substrats sehr intensitätsschwach, ebenso das $Cd\ 3d_{5/2}$ -Signal. An der Oberfläche ist offensichtlich eine relativ dicke Te-Schicht entstanden. Es ist allerdings zu beachten, dass diese Probe der Ätzlösung verhältnismäßig lange (60 s) ausgesetzt war, wobei dies der Standardätzzeit bei der in-situ Prozessierung entspricht. Die mit einer im Verhältnis 2:1 verdünnten Lösung unterschiedlich lange (5 s und 10 s) geätzten Proben weisen keine merklichen Unterschiede bezüglich des Te^0 -Anteils auf. Offensichtlich kann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch die Variation der Ätzzeit nur bedingt beeinflusst werden.

Es ist bekannt, dass der nasschemische Ätzprozess die Topographie der Oberfläche beeinflusst [149, 231]. In Abbildung 6.4 sind AFM-Aufnahmen der Oberfläche einer unbehandelten (a) und einer geätzten (b) CdTe-Probe dargestellt. Die mittels CSS abgeschiedenen CdTe-Schichten zeigen relativ große Körner im Bereich 2-5 μm . Durch die dreidimensionale Darstellung kann auf eine Rauigkeit um 1 μm geschlossen werden. Nach dem Ätzen ist keine Veränderung der allgemeinen Korngröße zu beobachten, jedoch tritt zusätzlich eine Mikroaufrauung der Körner auf.

Zahlreiche Studien belegen einen bevorzugten Ätzangriff entlang der Korngrenzen, weshalb dort eine Te-Anreicherung zu erwarten ist [122, 149, 231, 235]. In Abbildung 6.5 sind die REM-Bilder einer unbehandelten (1) sowie einer NP-geätzten CdTe-Probe (2)

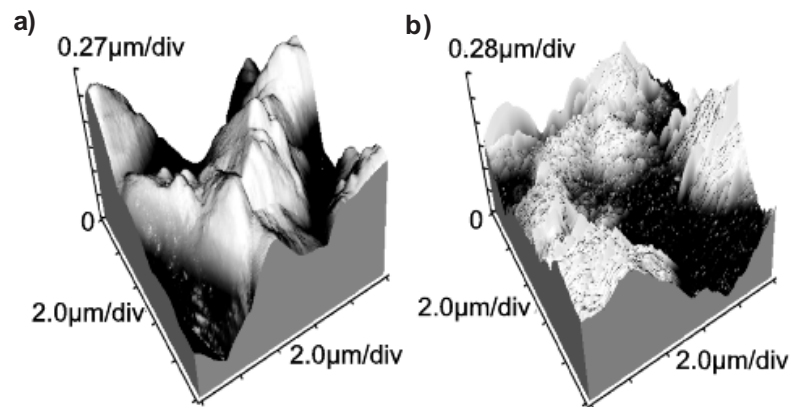


Abbildung 6.4: Topographievergleich (AFM) einer unbehandelten (a) sowie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe (b).

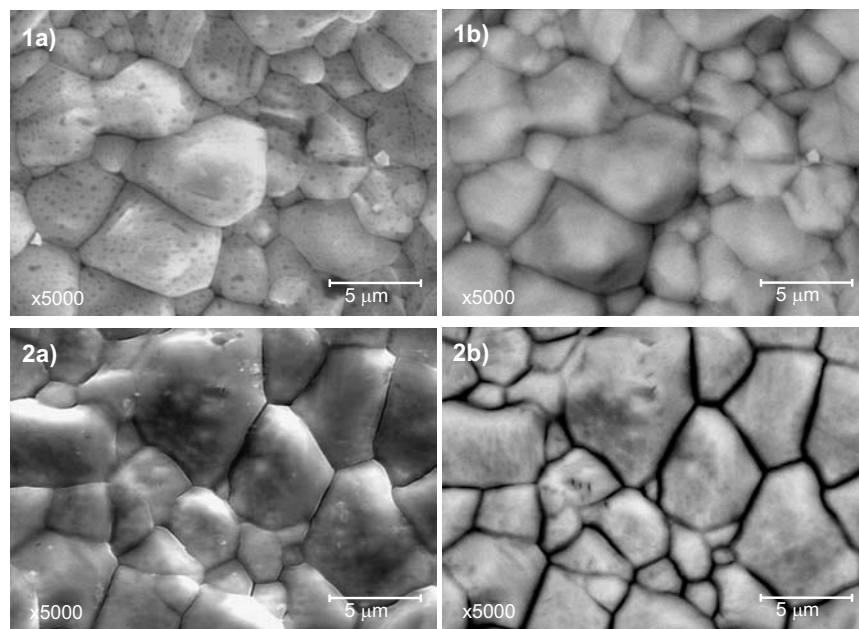


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer unbehandelten (1) sowie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe (2). Zum Vergleich wurden sowohl Bilder im SE- (a) als auch im BSE-Modus (b) aufgenommen.

dargestellt. Dabei wurde neben dem SE-Modus (a) auch der BSE-Modus (b) verwendet, um so den Elementkontrast zu erhöhen. Die REM-Aufnahmen bestätigen, dass durch den Ätzprozess die Korngröße nicht beeinflusst wird. Das BSE-Bild der unbehandelten Probe (1b) weist keinen merklichen Unterschied zum entsprechenden SE-Bild (1a) auf. Im Gegensatz dazu zeigt das BSE-Bild nach dem Ätzen (2b) einen deutlichen Kontrast im Bereich der Korngrenzen. Ursächlich hierfür ist die Aufweitung der Korngrenzen in Verbindung mit einem Elementkontrast durch die Te-Anreicherung.

Die Auswirkungen des präferenziellen Ätzangriffs entlang der Korngrenzen auf die Eigenschaften der Solarzelle sind bisher nicht vollständig verstanden. Woods et al. [236] wiesen darauf hin, dass an den Korngrenzen des p-CdTe eine Verarmungsrandschicht existiert,

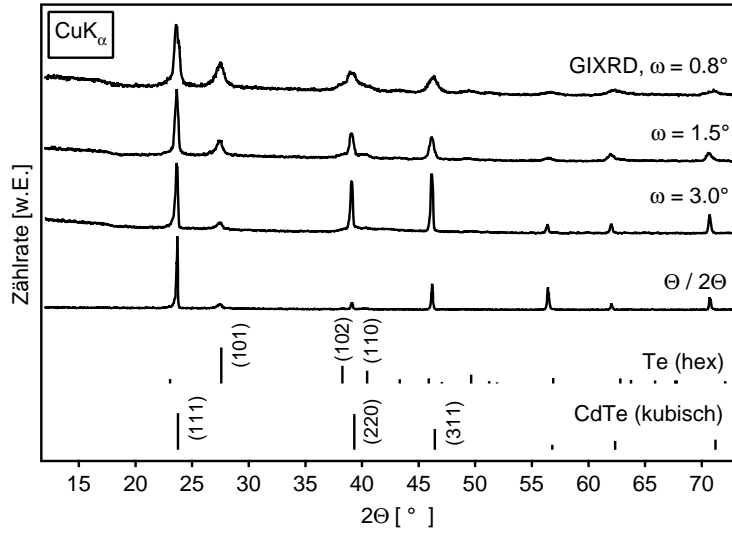


Abbildung 6.6: XRD-Studie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe. Vergleichend dargestellt sind GIXRD-Diffraktogramme für unterschiedliche Einfallswinkel ω sowie ein Diffraktogramm in der üblichen $\Theta/2\Theta$ -Geometrie. Die Reflexpositionen (vertikale Linien) mit entsprechender Indizierung stammen aus der JCPDS-Datenbank für Pulverproben.

die eine Barrierenhöhe von $\approx 0,8 \text{ eV}$ zur Folge hat. Die Untersuchungen ergaben ferner eine Verminderung dieser Barriere im Bereich des Rückkontaktes auf $\approx 0,35 \text{ eV}$ als Folge des Ätzprozesses. Außerdem kann durch die elementare Te-Schicht an den Korngrenzen der Rekombinationsstrom reduziert werden, wodurch sich ein geringerer Parallelwiderstand einstellt [122]. Ein zu intensives Ätzen der Probe („Überätzen“) kann jedoch dazu führen, dass die leitfähigen Kanäle an den Korngrenzen infolge der Te^0 -Schicht bis zur Heterogrenzfläche reichen und es somit zum Kurzschluss zwischen Front- und Rückkontakt kommt [122, 231]. Die aufgeweiteten Korngrenzen erleichtern zudem die Diffusion der Metallatome vom Rückkontakt in Richtung der Heterogrenzfläche, was eine Degradation der Zelle verursachen kann [231].

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (siehe Abbildung 6.6) sollte in erster Linie die Struktur der elementaren Te-Schicht an der Oberfläche bzw. an den Korngrenzen ermittelt werden. Sowohl die Strukturbestimmung als auch die Indizierung der Reflexe erfolgte dabei unter Verwendung der JCPDS-Datenbank. Die intensivsten Reflexe des in der $\Theta/2\Theta$ -Geometrie aufgenommenen Diffraktogramms bei $23,8^\circ$ und $46,4^\circ$ stammen vom kubischen CdTe-Substrat, das in der Zinkblende-Struktur kristallisiert. Dies entspricht den Erwartungen, da die Informationstiefe dieser Messanordnung im μm -Bereich liegt. Die JCPDS-Daten basieren auf Messungen an Pulverproben mit einer statistischen Kristallitverteilung. Daher kann durch den Vergleich der relativen Intensitäten auf das Vorliegen einer Texturierung geschlossen werden. Während bei den Pulverdaten aus der Datenbank (PDF-Nummer 15-770) der (111)- und der (220)-Reflex nahezu identische Intensitäten aufweisen, ist der (220)-Reflex der untersuchten Probe sehr intensitätsschwach. Dies deutet auf eine starke Vorzugsorientierung in [111]-Richtung hin. Im Gegensatz dazu konnte Fritsche [78] an einer anderen ANTEC-Probenserie keine Vorzugsorientierung der CdTe-Körner feststellen. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Präparationsbedingungen während der

CSS-Abscheidung zurückzuführen. Moutinho et al. [88] zeigten, dass die Substrattemperatur eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Texturierung spielt. So zeichnen sich die CSS-Schichten aufgrund der hohen Abscheidetemperaturen von mehr als 500°C durch eine statistische Verteilung der Körner aus, während PVD-Schichten sehr stark [111]-orientiert aufwachsen. Diese Vorzugsorientierung kann bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise beim Aktivieren vorliegen, zumindest teilweise wieder aufgehoben werden. Ursache hierfür ist eine Rekristallisation der Körner, die den Abbau von Verspannungen in der Schicht ermöglicht. Folglich könnte auch bei der untersuchten Probe eine zu niedrige Substrattemperatur während der Abscheidung vorgelegen haben, die zu einer irreversiblen [111]-Texturierung geführt hat. Bemerkenswert ist jedoch, dass bei der oberflächenempfindlichen GIXRD-Untersuchung eine deutliche Zunahme der relativen Intensität des (311)- und besonders des (220)-Reflexes zu beobachten ist. Offensichtlich besitzen die Körner im Bereich der Oberfläche eine geringere [111]-Vorzugsorientierung. Die übrigen Reflexe (insbesondere der bei 27,5°) im in der Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommenen Diffraktogramm lassen sich einer hexagonalen Te⁰-Phase (PDF-Nummer 36-1452) zuordnen. Elementares Te kann zwar auch in einem monoklinen oder orthorhombischen System kristallisieren, allerdings handelt es sich hierbei um Hochdruckmodifikationen. Die GIXRD-Diffraktogramme verdeutlichen eine Zunahme des intensivsten Te-Reflexes (101) mit flacherem Einfallswinkel ω , während die relativen Intensitäten des CdTe-Substrats abnehmen. Dies belegt die Existenz einer kristallinen Te-Schicht im Oberflächenbereich und bestätigt entsprechende Studien in der Literatur [145, 149]. Die XRD-Untersuchungen von Sarlund et al. [145] zeigen, dass unmittelbar nach der Beendigung des Ätzzvorganges zunächst eine amorphe Te-Schicht an der Oberfläche vorliegt, die nach ca. 10 min kristallisiert. Dies konnte hier nicht näher verifiziert werden, da zwischen der Probenpräparation und dem Beginn der Messung eine Zeitspanne von etwa 30 min lag. Aus der Halbwertsbreite $\Delta E(FWHM)$ der Te-Reflexe kann mit Hilfe der „Scherrer-Formel“ [227] die mittlere Größe D der Te-Kristallite in Normalenrichtung zur erfassten Netzebene abgeschätzt werden:

$$D = \frac{K_s \cdot \lambda}{\Delta E(FWHM)(2\Theta) \cdot \cos\Theta} \quad (6.1)$$

Dabei steht λ für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$) und Θ für den Bragg-Winkel (im Bogenmaß). Die dimensionslose Scherrer-Konstante K_s hängt von der Kristallitform und der Kristallstruktur ab und wurde näherungsweise gleich 0,94 gesetzt [237]. Zur Abschätzung eines generellen Wertes ist es erforderlich, D für mehrere Reflexe (Netzebenen) zu berechnen und daraus den Mittelwert zu bilden. Somit ergibt sich für den Te-Film eine mittlere Kristallitgröße von ca. 130 Å.

Die Röntgenreflektometrie (XRR) ermöglicht die Bestimmung der Schichtdicke dünner Filme. Im Falle der geätzten CdTe-Proben zeigte sich jedoch, dass diese Methode aufgrund der relativ hohen Rauigkeit nicht eingesetzt werden kann.

Ätzhomogenitäten

Nach dem Ätzzvorgang sind auf der CdTe-Oberfläche kreisförmige Strukturen zu erkennen. Die REM-Bilder in Abbildung 6.7 belegen, dass diese Ätzhomogenitäten sowohl auf polykristallinen als auch auf einkristallinen CdTe-Oberflächen entstehen. Für die Untersuchungen wurden 5 x 5 mm² große CdTe-Einkristalle mit polierter (110)-Oberfläche verwendet. Der Durchmesser der Inhomogenitäten liegt im Bereich 10 - 50 µm, wobei dieser für einkristalline Proben durchaus auch Werte um 100 µm erreichen kann. Im Mittel

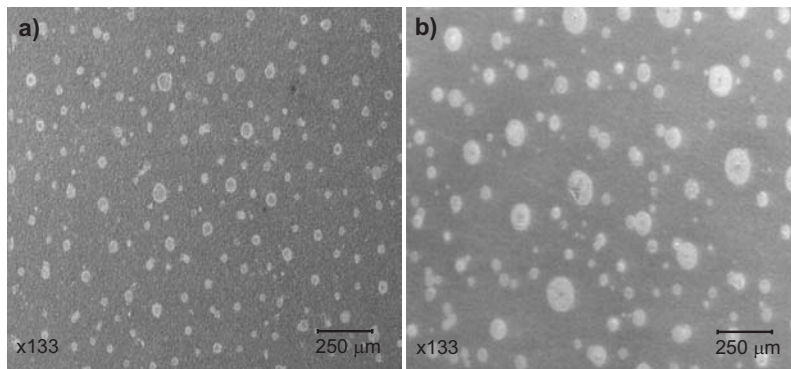


Abbildung 6.7: Oberfläche einer polykristallinen (a) bzw. einkristallinen CdTe(110)-Probe (b) nach dem Ätzprozess. Die REM-Bilder wurden im SE-Modus aufgenommen.

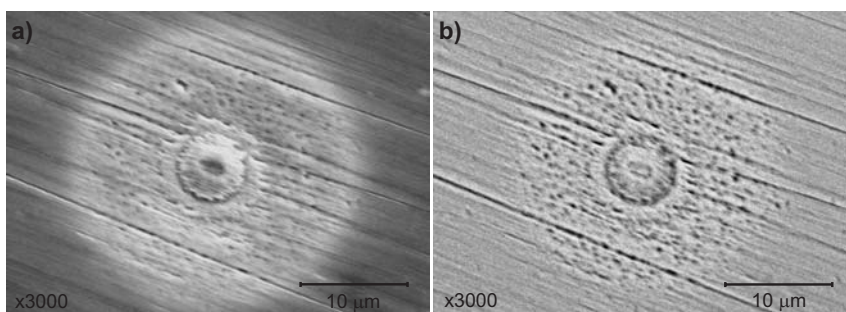


Abbildung 6.8: SE- (a) und BSE-Bild (b) einer Ätzinhomogenität auf der Oberfläche eines CdTe(110)-Einkristalls im Vergleich.

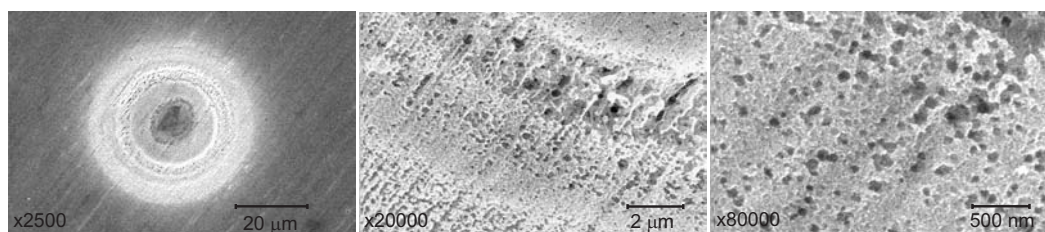


Abbildung 6.9: HREM-Studie (SE-Modus) einer Ätzinhomogenität auf der Oberfläche eines CdTe(110)-Kristalls. Dargestellt sind Aufnahmen einer Ätzinhomogenität bei jeweils unterschiedlicher Vergrößerung.

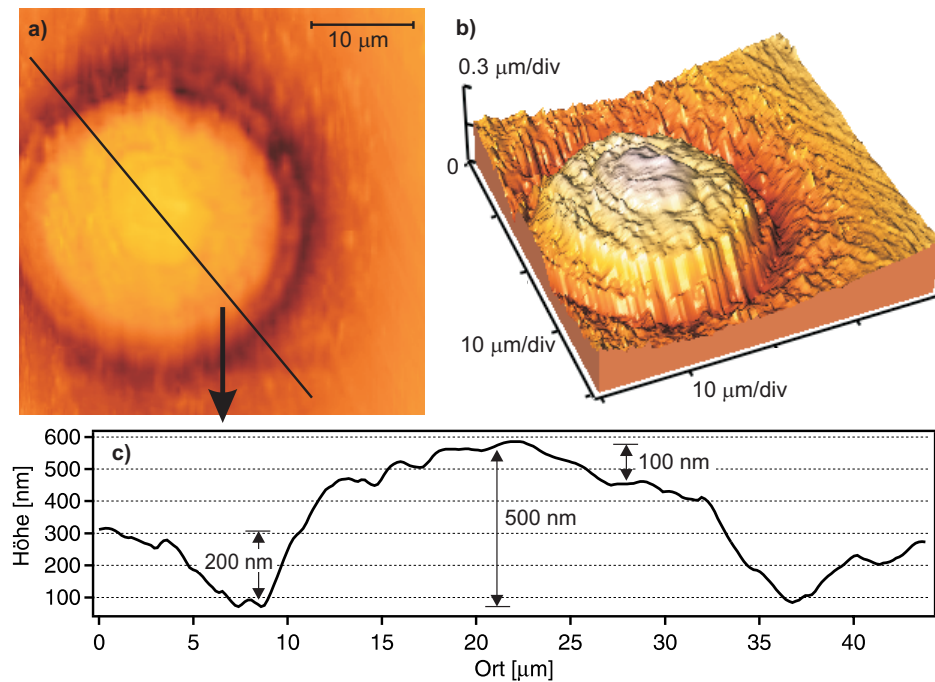


Abbildung 6.10: AFM-Studie einer Ätzhomogenität. Dargestellt sind eine 2-dimensionale Aufnahme (a), das entsprechende 3-dimensionale Bild (b), sowie ein Höhenprofil durch die Ätzhomogenität (c).

sind die Inhomogenitäten auf der Oberfläche von Einkristallen deutlich größer als auf der polykristallinen Proben, weshalb für die folgenden morphologischen Untersuchungen lediglich einkristalline Proben Verwendung fanden. Abbildung 6.8 zeigt REM-Aufnahmen einer Ätzhomogenität im SE- und im BSE-Modus. Die parallel zueinander verlaufenden Riefen, die beim Polieren der Probe entstanden sind, weisen auf einen relativ geringen Materialabtrag infolge des Ätzvorgangs hin. Der Durchmesser der untersuchten Inhomogenität beträgt etwa $30\text{ }\mu\text{m}$. Zu erkennen ist eine zwiebelartige Struktur mit einem Kern in der Mitte, der von mehreren Ringen umgeben ist. Darüber hinaus ist vor allem im BSE-Bild eine erhöhte Porosität sowie ein runder Graben um den Kern ersichtlich. Zur weiteren Charakterisierung der Topographie wurde eine HREM-Studie durchgeführt. Die in Abbildung 6.9 dargestellte Ätzhomogenität weist eine Vielzahl von konzentrischen Ringen auf, welche sich hinsichtlich der Porosität deutlich unterscheiden.

Der ringförmige Aufbau der Ätzhomogenitäten lässt sich auch mit dem AFM nachweisen (siehe Abbildung 6.10). Bei der 2-dimensionalen Topographieaufnahme (Bild (a)) wird der Höhenkontrast durch die unterschiedlichen Graustufen verdeutlicht. Dabei werden Erhebungen hell markiert und Senken entsprechend dunkel. Das topographische Profil einer Ätzhomogenität kann in diesem Fall jedoch besser durch die 3-dimensionale Abbildung (Bild (b)) veranschaulicht werden. Die kreisförmige Erhebung in der Mitte ist von einem „Graben“ umgeben, an den sich ein homogen geätzter Bereich der Oberfläche anschließt. Die Erhebung selbst zeichnet sich durch ein weiteres Plateau im Zentrum aus. Das in Bild (c) gezeigte Höhenprofil bezieht sich auf die in Bild (a) eingezeichnete Linie durch die Ätzhomogenität. Das Plateau im Zentrum weist gegenüber dem Graben einen relativen Höhenunterschied von $\approx 500\text{ nm}$ auf, während der Unterschied zur umliegenden

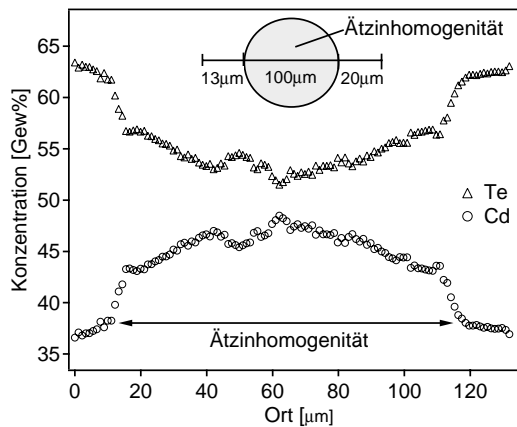


Abbildung 6.11: ESMA-Linienanalyse durch eine Ätzhomogenität. Aufgetragen ist die Te- bzw. Cd-Konzentration in Abhängigkeit des Ortes.

Erhebung lediglich etwa 100 nm beträgt. Die Differenz zwischen dem Graben und dem homogen geätzten Bereich liegt bei ca. 200 nm.

Im Rahmen einer im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt angefertigten Diplomarbeit [238] konnten die Ätzhomogenitäten auch mittels der Elektrostatischen Kraftmikroskopie (EFM) beobachtet werden, weshalb ein rein morphologischer Effekt auszuschließen ist. Für ein Verständnis bezüglich der Ursache dieser Inhomogenitäten ist die Kenntnis über die Elementverteilung im Oberflächenbereich von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund wurde eine ESMA-Linienanalyse durchgeführt. Zur quantitativen Analyse ist allerdings zunächst eine Kalibrierung des Gerätes erforderlich. Hierzu wurden Standardproben aus elementarem Cd bzw. Te mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. In Abbildung 6.11 ist die Te- bzw. Cd-Konzentration als Funktion des Ortes aufgetragen. Die dabei untersuchte Inhomogenität wies einen Durchmesser von etwa 100 µm auf. Es ist zu erkennen, dass die Te-Konzentration außerhalb der Ätzhomogenität deutlich größer ist ($\approx 64\%$) als innerhalb ($\approx 52\%$). Offensichtlich liegt im Inneren nahezu stöchiometrisches CdTe vor, während die homogen geätzten Bereiche außerhalb von einer dünnen Te-Schicht bedeckt sind. Die Tatsache, dass die Te-Konzentration dort lediglich einen Wert um 64 % erreicht, ist auf die Tiefeninformation der ESMA im µm-Bereich zurückzuführen, wodurch auch noch das CdTe unterhalb der Te-Schicht zum Messsignal beiträgt. In der zuvor erwähnten Diplomarbeit [238] wurde zudem mit Hilfe des Photoelektronen-Emissionsmikroskops (PEEM), das u.a. PES-Untersuchungen mit einer lateralen Auflösung von wenigen hundert Nanometern ermöglicht, gezeigt, dass im Inneren der Ätzhomogenität zwar das Oxid durch den Ätzangriff weitgehend entfernt werden kann, das CdTe selbst jedoch kaum beeinträchtigt wird.

Ein auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen basierendes Modell zur Beschreibung der Entstehung von Ätzhomogenitäten ist in Abbildung 6.12 illustriert. Während des Ätzvorgangs entstehen an der CdTe-Oberfläche infolge der Zersetzungsreaktion Gasblasen, die aus NO und NO₂ bestehen (siehe Abschnitt 5.2.2). Dadurch werden die jeweils von einer Blase bedeckten Bereiche der Oberfläche vor dem weiteren Ätzangriff geschützt und so die Ausbildung einer elementaren Te-Schicht unterdrückt. Durch den geringeren Materialabtrag entsteht im Inneren der Ätzhomogenitäten eine Erhöhung. Der Graben um diese Erhöhung lässt auf eine erhöhte Ätzrate im Bereich der „Drei-Phasengrenze“ (fest/flüssig/gasförmig) schließen. Die Blasenbildung und somit die Zersetzungsreaktion

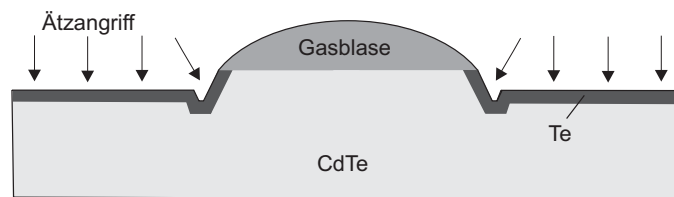


Abbildung 6.12: Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Entstehung von Ätzhomogenitäten.

des CdTe setzt in der Regel erst 1 - 2 min nach dem Eintauchen der Probe in die Ätzlösung ein, da zunächst die Oxidschicht auf der Probenoberfläche beseitigt werden muss [145]. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Ätzhomogenitäten ebenfalls frei von Oxiden sind. Deren deutlich erhöhte Porosität deutet auf einen inhomogenen Ätzvorgang im Inneren hin.

Es ist auszuschließen, dass die Entstehung von Inhomogenitäten während des Ätzvorgangs die Folge einer unzureichenden Entfettung der CdTe-Oberfläche ist, da die Proben vorher sorgfältig im Ultraschallbad gereinigt wurden. Trotzdem ist dieser Effekt in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Es bleibt im Detail zu prüfen, inwiefern sich die Inhomogenitäten auf die Eigenschaften der Solarzelle auswirken. Zur Klärung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen, insbesondere mit dem PEEM, erforderlich. Ebenso ist zu verifizieren, ob das von ANTEC in der Modulfertigung eingesetzte Sprühverfahren ebenfalls die Bildung von Ätzhomogenitäten bedingt. Dazu sollten geätzte Proben aus der Produktion Verwendung finden. Alternativ könnte versucht werden, den technologischen Prozess im Labormaßstab zu simulieren.

SIMS- und XPS-Tiefenprofilanalyse

Die SIMS ist neben der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und der XPS-Tiefenprofilanalyse ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung der Elementverteilung an der CdTe/Te-Grenzfläche. In Abbildung 6.13 sind die Ergebnisse unterschiedlich präparierter CdTe-Proben dargestellt. Aufgrund leicht unterschiedlicher Primärionenströme wurden die Tiefenprofile zur besseren Vergleichbarkeit normiert. Als Referenz diente dazu das Tiefenprofil der unbehandelten CdTe-Probe in Bild (a). Hierbei ergibt sich ein konstantes Te/Cd-Verhältnis, wobei die Zählraten der Cd- bzw. Te-Ionen von den jeweiligen relativen Empfindlichkeitsfaktoren abhängig sind. Die Abweichungen zu Messbeginn sind auf inhomogene Sputterbedingungen zurückzuführen, möglicherweise als Folge der Oxidschicht an der Oberfläche. Im Falle der ex-situ geätzten Probe (Bild (b)) ist infolge der Te-Anreicherung zunächst eine höhere Te-Zählrate im Oberflächenbereich festzustellen. Gleichzeitig ist das Cd-Signal im Vergleich zur Situation im Volumen zwar deutlich abgeschwächt, aber nicht vollständig verschwunden. Während die Cd-Zählrate bereits nach einer Sputterzeit von nahezu 100 s den Wert des Volumenmaterials erreicht, ist dies für das Te-Signal erst nach 200 s zu beobachten. Ursächlich hierfür ist vermutlich die Te-Anreicherung an den Korngrenzen. Eine zuverlässige Bestimmung der Te-Schichtdicke ist aufgrund der relativ hohen Rauigkeit der Probe und verschiedenen Sputter-Artefakten (u.a. Durchmischung der Schichten, undefinierte Sputterbedingungen zu Messbeginn) nicht möglich. Die Sputterartefakte bestimmen maßgeblich die Tiefenauflösung der SIMS [229]. Aus diesem Grund

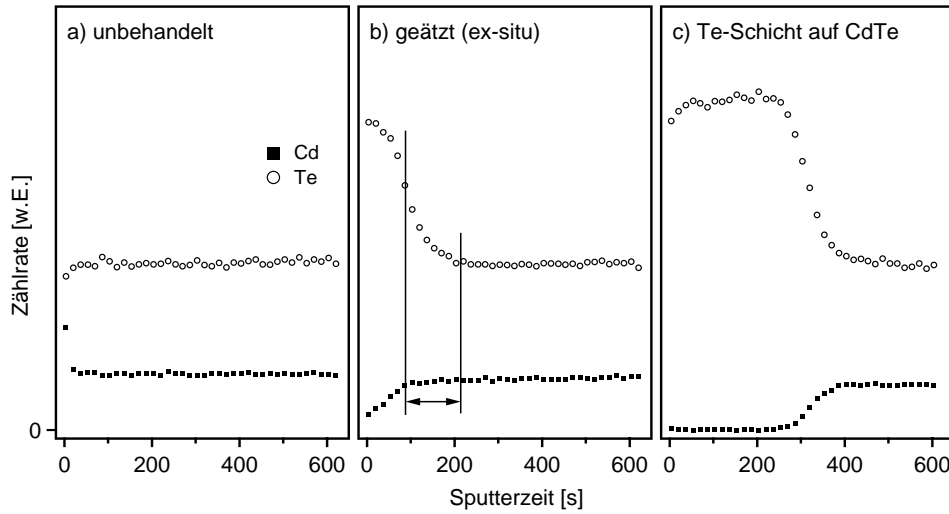


Abbildung 6.13: SIMS-Tiefenprofile unterschiedlich präparierter CdTe-Proben: (a) unbehandelt, (b) ex-situ geätzt und (c) mit einer durch thermisches Verdampfen abgeschiedenen Te-Schicht.

ist es sinnvoll eine Kalibrierungsprobe mit möglichst scharfer CdTe/Te-Grenzfläche herzustellen (Bild (c)). Dazu wurde eine 500 Å dicke Te-Schicht auf ein zuvor sputtergeätztes CdTe-Substrat abgeschieden. Aus der Breite des Te-Signal-Abfalls an der Grenzfläche kann die Tiefenauflösung der SIMS abgeschätzt werden. Überträgt man diese Information auf das Te-Signal in Bild (b), so kann für die durch nasschemisches Ätzen erzeugte Te-Schicht eine Dicke von etwa 80 Å bestimmt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert nur als grobe Abschätzung dienen kann, da sich die Sputterraten der geätzten bzw. aufgedampften Te-Schicht infolge verschiedener Dichten unterscheiden können. Bei der Kalibrierungsprobe tritt zunächst erwartungsgemäß kein Cd-Signal auf. Folglich kann das Cd-Signal an der Oberfläche der geätzten Probe nicht durch einen Sputter-Artefakt verursacht worden sein. Eine denkbare Erklärung stellen die zuvor beschriebenen Inhomogenitäten dar. Diese weisen im Inneren nahezu stöchiometrisches CdTe auf. Berücksichtigt man die Größe des Messflecks (500 μm) und die Dimension der Ätzhomogenitäten (10-100 μm), so kann dass das Cd-Signal an der Oberfläche durchaus von den Inhomogenitäten ausgehen.

Die XPS-Tiefenprofilanalyse besitzt den großen Vorteil, dass sie neben der Elementverteilung auch bindungsspezifische Informationen liefert und zudem die elektronische Struktur der Probe untersucht werden kann (siehe Abschnitt 6.1.2). Ein großes Problem stellt dabei das bereits zuvor erwähnte präferenzielle Sputtern dar, da hierdurch die Ergebnisse maßgeblich verfälscht werden können. Für die Untersuchung von CdTe-Grenzflächen ist die XPS-Sputtertiefenprofilanalyse jedoch aufgrund der ähnlichen atomaren Massen von Te und Cd geeignet (siehe Abschnitt 5.2.1).

In Abbildung 6.14 sind XP-Spektren einer unbehandelten, dann ex-situ geätzten und schließlich schrittweise gesputterten CdTe-Probe dargestellt. Die Oberfläche der unbehandelten Probe weist eine natürliche Oxidschicht auf. Die Ursachen für die geringe chemische Verschiebung der Oxidkomponente im Falle der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission bzw. die relativ große Verschiebung der $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie (3,7 eV) wurden bereits anhand Abbildung 6.2 erläutert.

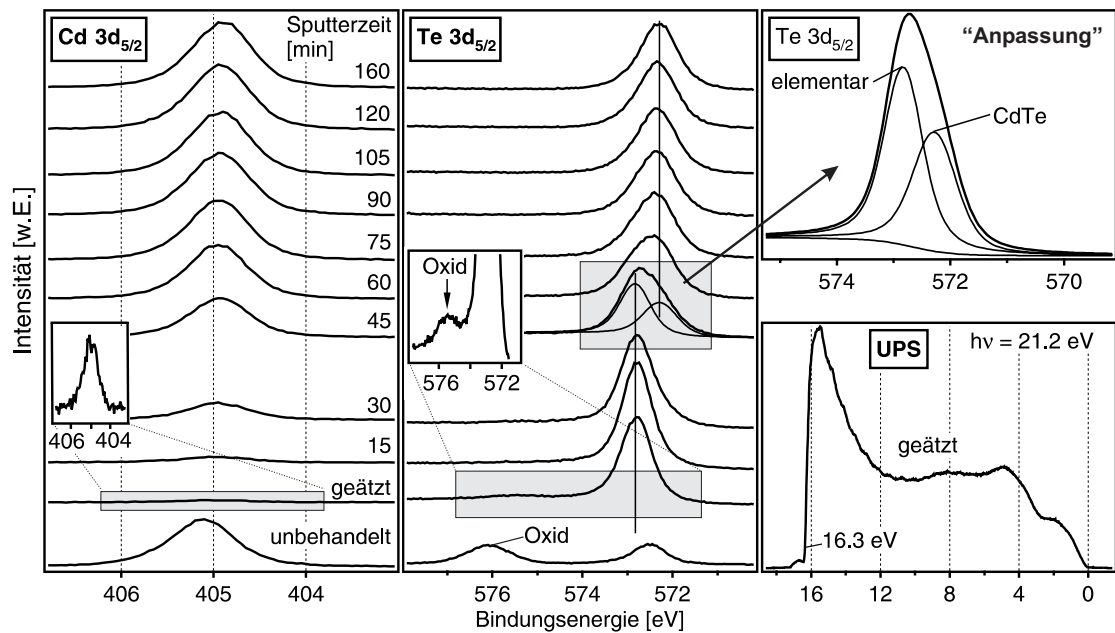


Abbildung 6.14: PE-Spektren einer unbehandelten, dann ex-situ geätzten und schließlich schrittweise gesputterten CdTe-Probe. Neben der $Cd 3d_{5/2}$ - (links) und $Te 3d_{5/2}$ -Emission (mitte) ist exemplarisch das Ergebnis der Anpassung der $Te 3d_{5/2}$ -Linie nach einer Sputterzeit von 45 min illustriert (rechts oben). Die $Cd 3d_{5/2}$ - sowie die Oxidkomponente der $Te 3d_{5/2}$ -Emission nach dem Ätzen sind zur besseren Veranschaulichung vergrößert dargestellt. Das UP-Spektrum (rechts unten) wurde von der geätzten Probe aufgenommen.

Unter Verwendung von Gleichung 5.13 lässt sich für die Dicke der Oxidschicht ein Wert von ca. 10 \AA abschätzen. Nach dem Ätzen ist die Oxidkomponente der $Te 3d_{5/2}$ -Emission zum größten Teil verschwunden. Die vergrößerte Darstellung verdeutlicht jedoch, dass durch die ex-situ Präparation die geätzte Oberfläche leicht aufoxidiert. Aufgrund der geringeren chemischen Verschiebung der Oxidkomponente (etwa $2,7 \text{ eV}$) ist dabei die Entstehung eines nicht-stöchiometrischen Tellur-Oxids zu vermuten. Da die Oxidkomponente bereits nach einer Sputterzeit von etwa 3 min vollständig verschwunden ist, kann von einem Oberflächeneffekt ausgegangen werden. Nach dem Ätzen weist die $Cd 3d_{5/2}$ -Linie infolge des selektiven Ätzangriffs lediglich eine geringe Intensität auf. Die gewählte Spektrometereinstellung bedingt eine laterale Auflösung von ca. $800 \mu\text{m}$, weshalb das verbliebene Cd-Signal (siehe vergrößerte Darstellung in Abbildung 6.14) wie schon zuvor im Fall der SIMS-Studie mit den auftretenden Inhomogenitäten zu erklären ist. Durch die Bildung der elementaren Te-Schicht ist die $Te 3d_{5/2}$ -Emission zu größeren Bindungsenergien verschoben. Mit zunehmender Sputterzeit setzt aber eine allmähliche Verbreiterung der Emissionslinie ein. Die Ursache hierfür ist die Überlagerung der CdTe-Komponente mit kleinerer Bindungsenergie. Das Bild oben rechts in Abbildung 6.14 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Anpassung nach einer Sputterzeit von 45 min. Die Intensität der $Cd 3d_{5/2}$ -Emission nimmt mit der Sputterzeit zu, außerdem zeigt sich keine zusätzliche Komponente. Aus der UPS-Messung (rechts unten) geht hervor, dass nach dem Ätzprozess das Valenzbandmaximum infolge der elementaren Te-Schicht an der Oberfläche sehr nahe am Fermi-niveau liegt. Ferner kann anhand des UP-Spektrums auf die Austrittsarbeit der Te^0 -Schicht geschlossen werden. Sowohl dieser Wert als auch der Abstand des

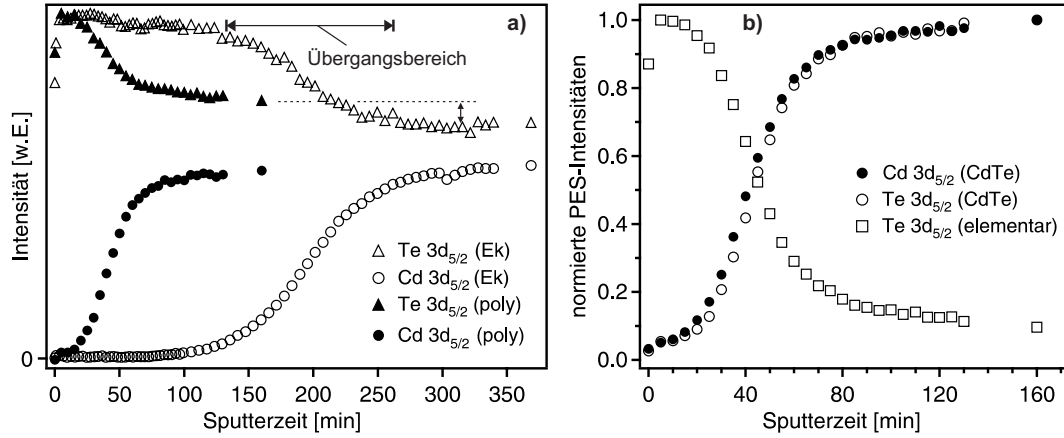


Abbildung 6.15: XPS-Sputtertiefenprofile von ex-situ geätzten CdTe-Schichten. Im Bild (a) sind die Intensitäten der $Te 3d_{5/2}$ - bzw. $Cd 3d_{5/2}$ -Emission einer polykristallinen und einer einkristallinen Probe dargestellt. Die auf eins normierten Intensitäten in Bild (b) stammen von der polykristallinen Probe. Für die $Te 3d_{5/2}$ -Emission wurden dabei die aus den Anpassungen resultierenden Intensitäten der elementaren Te- bzw. CdTe-Komponente getrennt berücksichtigt.

Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau E_{VBM} sind, ebenso wie die aus den Anpassungen resultierenden Bindungsenergie-werte, für die Bestimmung des Bandenergie-diagramms in Abschnitt 6.1.2 von Bedeutung.

In Abbildung 6.15 sind die aus den XPS-Sputtertiefenprofilen von ex-situ geätzten CdTe-Schichten ermittelten Intensitätsverläufe dargestellt. Bild (a) zeigt die Intensitäten der $Te 3d_{5/2}$ - bzw. der $Cd 3d_{5/2}$ -Linie einer polykristallinen Probe (ausgefüllte Symbole) und eines CdTe(110)-Einkristalls im Vergleich. Die geringeren Intensitäten der $Te 3d_{5/2}$ -Emissionen nach dem Ätzen und während der ersten Sputterschritte sind die Folge des Oxids an der Oberfläche. Im Gegensatz zur $Te 3d_{5/2}$ -Linie der polykristallinen Schicht, deren Intensität bereits nach einer Sputterzeit von etwa 20 min absinkt, ist dies für die entsprechende Emission der einkristallinen Probe erst nach ca. 130 min zu beobachten. Offenbar bildet sich an der Oberfläche des Einkristalls eine wesentlich dickere Te^0 -Schicht aus. Es ist daher anzunehmen, dass die Ätzrate abhängig von der jeweiligen Orientierung ist. Für CdTe(100)-Einkristalle konnte ein ähnlicher Intensitätsverlauf beobachtet werden. Aus der XPS-Sputtertiefenprofilanalyse von Niles et al. [144] geht hervor, dass die Te^0 -Schichtdicke für (100)-orientierte Einkristalle typischerweise um 30 nm beträgt, wobei dies stark von den gewählten Präparationsbedingungen (Zusammensetzung der Ätzlösung, Ätzzeit etc.) abhängig ist. Für den vorliegenden Fall lässt sich damit eine Sputterrate von 2-3 Å/min abschätzen. Nach einer Sputterzeit von 130 min setzt beim (110)-Einkristall der Übergang von der reinen Te-Schicht zum stöchiometrischen CdTe ein, das nach etwa 300 min vorliegt. Die Intensitätsverläufe wurden nicht unter Berücksichtigung des jeweiligen Empfindlichkeitsfaktors normiert, wodurch die unterschiedlichen $Cd 3d_{5/2}$ - bzw. $Te 3d_{5/2}$ -Intensitäten nach dem Erreichen des stöchiometrischen CdTe zu erklären sind. Bei beiden CdTe-Proben ist der allmähliche Anstieg der $Cd 3d_{5/2}$ -Intensität mit der Abschwächung des $Te 3d_{5/2}$ -Signals korreliert. Die vergleichsweise größere $Te 3d_{5/2}$ -Intensität der polykristallinen CdTe-Probe ist die Folge des begünstigten Ätzangriffs entlang der Korngrenzen. In weitgehender Übereinstimmung mit Niles et al. [144], die für den Über-

gangsbereich der einkristallinen CdTe-Probe eine Dicke von etwa 50 nm angeben, kann im vorliegenden Fall mit Hilfe der zuvor angegebenen Sputterraten ein Wert um 40 nm bestimmt werden. Für den Einkristall ist ähnlich wie bei der polykristallinen Probe (siehe Abbildung 6.14) nach dem Ätzen ein geringes $Cd\ 3d_{5/2}$ -Signal festzustellen, welches mit den auftretenden Inhomogenitäten erklärt werden kann. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Niles et al. [144], die an der Oberfläche des geätzten Einkristalls zunächst kein Cd-Signal vorfanden. Eine denkbare Erklärung hierfür ist die Vermeidung der Entstehung von Ätzinhomogenitäten. Jedoch lässt die von Niles et al. [144] gewählte Präparationsweise keine wesentlichen Unterschiede zum hier verwendeten Ätzprozess erkennen.

Die Sputtertiefenprofile von polykristallinen CdTe-Proben, die verschieden lange an Luft geätzt wurden (5, 10 und 20 s nach der Blasenbildung) sind nahezu identisch, was ein Beleg für die bereits anhand Abbildung 6.3 getroffene Feststellung ist, dass zumindest im Fall der polykristallinen CdTe-Schichten die Ätzzeit (nach dem Entfernen des Oxids) nur unwesentlichen Einfluss auf die Dicke der elementaren Te-Schicht hat. Es ist aber davon auszugehen, dass mit längerer Ätzzeit aufgrund des bevorzugten Ätzangriffs entlang der Korngrenzen auch in tiefer liegenden Bereichen des CdTe eine zunehmende Aufweitung der Korngrenzen auftritt, was schließlich zum Kurzschluss der Zelle führen kann.

Die Intensitätsverläufe der in-situ bzw. ex-situ geätzten polykristallinen CdTe-Schichten unterscheiden sich ebenfalls nur unwesentlich. Tendenziell ist für die in-situ präparierten Proben eine geringere Dicke der elementaren Te-Schicht festzustellen. Ursächlich hierfür sind die verschiedenen Präparationsbedingungen. Die Dicke der Oxidschicht an der Oberfläche ist abhängig von der Vorgeschichte der jeweiligen CdTe-Probe. Aus diesem Grund kann die zum Entfernen des Oxids erforderliche Ätzzeit bzw. die Zeit bis zur Entstehung der charakteristischen Blasen variieren. Die ex-situ-Präparation bietet gegenüber dem in-situ-Verfahren den großen Vorteil, dass die Blasenbildung zu beobachten ist und somit die Gesamtätzzeit dementsprechend flexibel eingestellt werden kann. Die Beschaffenheit der NP-Lösung ist jedoch ein wesentlich wichtigerer Parameter beim Ätzprozess (siehe Abbildung 6.3). So kann bei der ex-situ-Präparation im Becherglas von einem konstanten pH-Wert der Ätzlösung ausgegangen werden, während dies bei der in-situ-Prozessierung nicht zu erwarten ist, da der Tropfen mit der Ätzlösung ein relativ geringes Reservoir darstellt. Trotzdem zeigen die nur geringfügig unterschiedlichen Intensitätsverläufe, dass die in-situ-Präparation durchaus ein geeignetes Verfahren zur Simulation des Ätzvorgangs an Luft ist.

Die auf eins normierten Intensitätsverläufe in Abbildung 6.15(b) stammen von der polykristallinen Probe. Für die $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie wurden dabei die aus den Anpassungen resultierenden Intensitäten der Te^0 - bzw. CdTe-Komponente berücksichtigt. Sowohl der parallele Intensitätsverlauf der niederenergetischen $Te\ 3d_{5/2}$ -Komponente und der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission als auch deren Bindungsenergiewerte belegen, dass in den oberflächennahen Bereichen ebenfalls CdTe vorzufinden ist. Wie bereits zuvor erwähnt, wird für die polykristalline Probe der Übergangsbereich bereits nach einer Sputterzeit von ca. 20 min erreicht. Unter der Annahme einer Sputterraten von $3\ \text{\AA}/\text{min}$ kann damit eine Te^0 -Schichtdicke um $60\ \text{\AA}$ abgeschätzt werden, was relativ gut mit dem Wert aus der SIMS-Untersuchung ($80\ \text{\AA}$) übereinstimmt. Bei Niles et al. [144] setzt der Übergangsbereich dagegen unmittelbar mit Beginn des Sputterns ein, es existiert hiernach keine bzw. nur eine sehr dünne homogene Te^0 -Schicht an der Oberfläche. Der Übergangsbereich erstreckt sich über einen Bereich von nahezu 1500 nm, was von Niles et al. [144] zum einen auf die Te-Anreicherung entlang der Korngrenzen und zum anderen auf die Oberflächenrauigkeit der Probe zurückgeführt

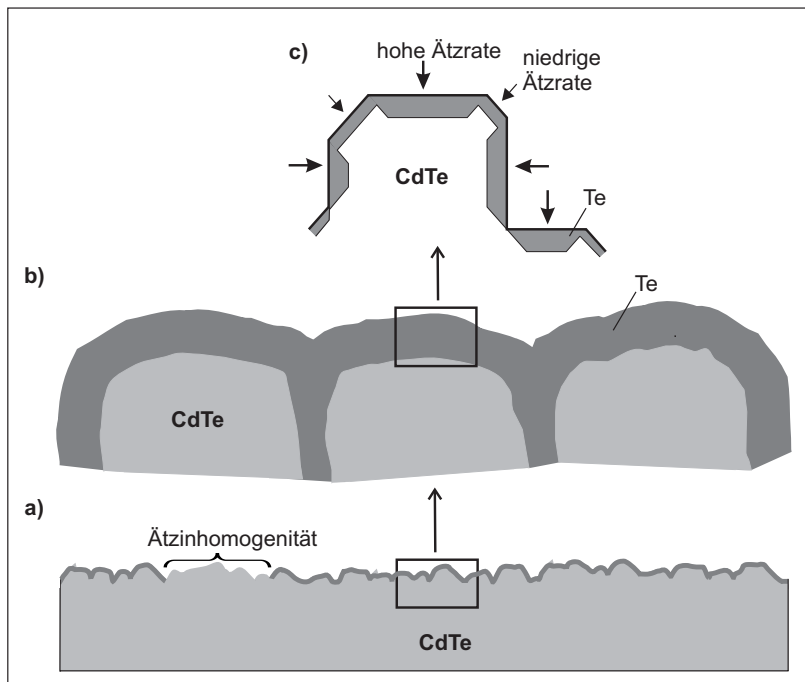


Abbildung 6.16: Modell zur Beschreibung der Morphologie polykristalliner CdTe-Schichten nach dem Ätzprozess.

wird. Anhand der in Bild (b) gezeigten Intensitätsverläufe kann die Breite des Übergangsbereichs nicht bestimmt werden, da das Te^0 -Signal selbst nach einer Sputterzeit von 160 min nicht auf null abgefallen ist. Stattdessen verharrt dieses ab einer Sputterzeit um 100 min auf einem nahezu konstanten Niveau, wobei es ca. 15 % der maximalen Intensität der CdTe-Komponente erreicht. Dies ist, wie bereits anhand des Intensitätsverlaufs in Bild (a) erläutert, auf das präferenzielle Ätzen entlang der Korngrenzen zurückzuführen. So verbleibt selbst nach einer Sputterzeit von 160 min ein Te^0 -Signal um 10 %. Der von Niles et al. [144] ermittelte Wert hinsichtlich der Tiefe der Te-Anreicherung an den Korngrenzen von 1500 nm ist unter Verwendung der gewählten Sputterbedingungen und der damit einhergehenden Zerstäubungsrate von 2-3 Å/min nicht zu erreichen.

Modell zur Beschreibung des Ätzzvorgangs

Das in Abbildung 6.16 illustrierte Modell zur Beschreibung der Morphologie polykristalliner CdTe-Schichten nach dem Ätzen basiert auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen und bestätigt mit Ausnahme der Inhomogenitäten zum größten Teil die Erkenntnisse aus der Literatur. Bild (a) veranschaulicht einerseits die elementare Te-Schicht auf den CdTe-Körnern im Oberflächenbereich und andererseits die relativ hohe Oberflächenrauheit von mittels CSS abgeschiedenen CdTe-Schichten. Außerdem ist exemplarisch das Vorliegen von Ätzhomogenitäten an der Oberfläche angedeutet. Die betroffenen Bereiche weisen nahezu stöchiometrisches CdTe auf und sind verantwortlich für das nach dem Ätzen verbleibende Cd-Signal bei den XPS- und SIMS-Untersuchungen. Entlang der Oberfläche liegt entweder elementares Te oder stöchiometrisches CdTe vor, eine graduelle Zusammensetzung der Form $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ konnte nicht festgestellt werden. Die vergrößerte Darstellung in Bild (b) verdeutlicht die elementare Te-Schicht an der Oberfläche sowie

die Te^0 -Anreicherung entlang der Korngrenzen. Anhand dieser Darstellung kann der Intensitätsverlauf in Abbildung 6.15 (b) erklärt werden. Zunächst stammt das Messsignal überwiegend von der elementaren Te-Schicht an der Oberfläche. Der Übergangsbereich entsteht dadurch, dass die Te^0 -Schicht im Bereich der Korngrenzen deutlich dicker ist. Mit zunehmenden Materialabtrag resultiert das Messsignal somit aus einer Überlagerung von CdTe- bzw. Te^0 -Bereichen. Wie bereits von Niles et al. [144] vorgeschlagen, trägt die Oberflächenrauigkeit ebenfalls zur Verbreiterung des Übergangsbereichs bei. Da für (100)- bzw. (110)-Einkristalle eine deutlich dickere elementare Te-Schicht an der Oberfläche entsteht, ist von einer orientierungsabhängigen Ätzrate auszugehen. Dieser in Bild (c) dargestellte Effekt ist bereits für andere Verbindungshalbleiter bekannt [239] und hat bei polykristallinen CdTe-Proben eine ungleichmäßige Dicke der Te^0 -Schicht zur Folge. Dementsprechend kann die mit dem AFM (siehe Abbildung 6.4 (b)) beobachtete Mikrorauigkeit nach dem Ätzen mit der Ausbildung von Facetten erklärt werden. Allerdings sind hierzu weitere Untersuchungen an CdTe-Einkristallen mit anderen Oberflächenorientierungen erforderlich. In dieser Hinsicht ist vor allem die (111)-Orientierung von Interesse, da sich die untersuchten CSS-Schichten durch eine (111)-Texturierung auszeichnen.

6.1.2 Elektronische Eigenschaften geätzter CdTe-Oberflächen

Bisher wurden die Kontakteigenschaften nasschemisch präparierter CdTe/Te-Grenzflächen stets indirekt mittels elektrischer Charakterisierungsmethoden wie Kapazitäts-Spannungs-(CV) und Strom-Spannungs-(IV) Messungen oder der Impedanz-Spektroskopie (IS) untersucht [112, 240]. Obwohl die PES eine Methode zur direkten Charakterisierung der für den Ladungstransport essenziellen Bandanpassung darstellt, wurde diese bisher nicht eingesetzt. Ursächlich hierfür sind vermutete Veränderungen in der elektronischen Struktur als Folge des für den kontinuierlichen Materialabtrag erforderlichen Sputterprozesses [172]. Aufgrund der bereits zuvor erwähnten Studie von Fritsche et al. [98], in der die Anwendbarkeit der Sputtertiefenprofilanalyse zur Bestimmung der elektronischen Kontakteigenschaften an der CdTe/CdS-Heterogrenzfläche belegt wird, ist allerdings davon auszugehen, dass beim CdTe/Te-Kontakt ebenfalls keine elektronischen Sputterartefakte auftreten. Im Folgenden sollen daher die elektronischen Kontakteigenschaften geätzter CdTe-Proben mit Hilfe der PES charakterisiert und unter Betrachtung der bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur diskutiert werden.

Durch die Auswertung der im Rahmen der Sputtertiefenprofilierung aufgenommenen Spektren (siehe Abbildung 6.14) können die elektronischen Eigenschaften des nasschemisch präparierten CdTe/Te-Kontaktes ermittelt werden. Dazu ist es zunächst erforderlich, die Bindungsenergien der $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emissionen mit Hilfe von Anpassungen zu bestimmen. In Abbildung 6.17 sind die Bindungsenergiewerte der $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Linie für eine ex-situ (a) sowie eine in-situ geätzte polykristalline CdTe-Probe (b) als Funktion der Sputterzeit aufgetragen. Die Komponente mit der größeren Bindungsenergie stammt vom elementaren Te, die mit der kleineren von den im CdTe gebundenen Te-Atomen. Für beide $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Komponenten der ex-situ geätzten Probe ist mit $E_{\text{Te } 3d(5/2)}(\text{CdTe}) = 572,43 \text{ eV}$ und $E_{\text{Te } 3d(5/2)}(\text{Te}^0) = 572,96 \text{ eV}$ ein nahezu konstanter Bindungsenergieverlauf ersichtlich. Obwohl tendenziell für geringe Sputterzeiten eine etwas kleinere Bindungsenergie-differenz festzustellen ist, beträgt die maximale Schwankung bei einem Mittelwert von $\Delta E_{\text{Te } 3d(5/2)} = 0,51 \text{ eV}$ weniger als $0,1 \text{ eV}$.

Im Vergleich dazu weist der Bindungsenergieverlauf der in-situ geätzten Probe (siehe

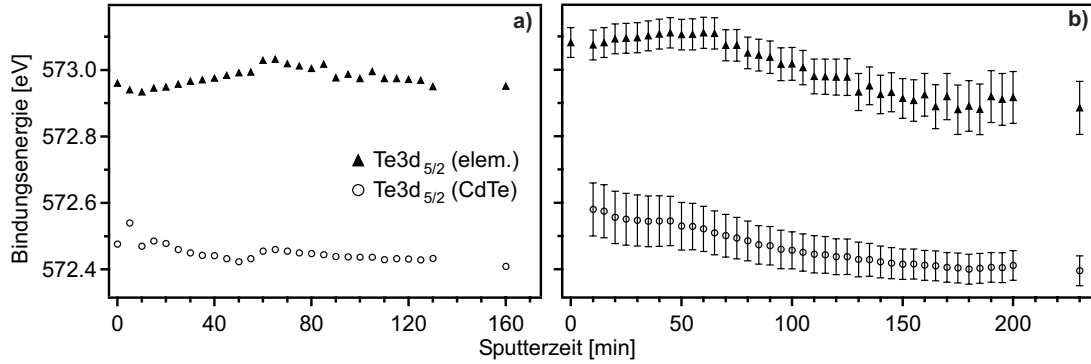


Abbildung 6.17: Bindungsenergieverlauf des $Te\ 3d_{5/2}$ -Niveaus beim Sputtern einer ex-situ (a) bzw. in-situ geätzten polykristallinen CdTe-Probe (b). Die Werte für die beiden Komponenten der $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie resultieren aus der jeweiligen Anpassung. Zudem sind exemplarisch die Fehlerbalken eingezeichnet.

Abbildung 6.17(b)) einige Unterschiede auf. Ausgehend von einer annähernd konstanten Bindungsenergie um $E_{Te\ 3d(5/2)}(CdTe) = 572,58\text{ eV}$ fällt diese ab einer Sputterzeit von etwa 50 min kontinuierlich ab und erreicht nach der maximalen Sputterzeit (230 min) einen Wert von $E_{Te\ 3d(5/2)}(CdTe) = 572,41\text{ eV}$. Dieser Effekt kann auf eine Bandverbiegung ($eV_d = 0,17\text{ eV}$) im CdTe-Substrat zurückgeführt werden. Nach längerer Sputterzeit stimmt folglich die Bindungsenergie der CdTe-Komponente wieder mit der des ex-situ Experimentes überein. Die Bindungsenergien beider $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen verlaufen nahezu parallel, wodurch sich für die Bindungsenergie Differenz mit $\Delta E_{Te\ 3d(5/2)} = 0,51 \pm 0,1\text{ eV}$ ein konstanter Wert ergibt. So verharzt die Bindungsenergie der elementaren Te-Komponente zunächst bei $E_{Te\ 3d(5/2)}(Te^0) = 573,09\text{ eV}$, um dann ab einer Sputterzeit von etwa 50 min allmählich auf einen finalen Wert von $E_{Te\ 3d(5/2)}(Te^0) = 572,91\text{ eV}$ abzusinken. Für den Bindungsenergieverlauf der in-situ geätzten Probe in Abbildung 6.17(b) erfolgte beispielhaft eine Abschätzung des zu berücksichtigenden Fehlers. Dabei wird für die Bindungsenergie der elementaren Te-Komponente zunächst von einem kleinen Fehler ($\pm 0,05\text{ eV}$) ausgegangen, welcher allerdings mit zunehmender Sputterzeit (abnehmenden Te^0 -Signal) signifikant größer ($\pm 0,08\text{ eV}$) wird. Im Fall der CdTe-Komponente verändert sich der Betrag des Fehlers in umgekehrter Weise.

Mit Hilfe der Bindungsenergieverläufe in Abbildung 6.17 können nach Gleichung 5.15 die Valenzbanddiskontinuitäten und somit auch die Bandanpassungen für die auf unterschiedliche Weise nasschemisch präparierten CdTe/Te-Heterogrenzflächen bestimmt werden. Jedoch ist die in Abschnitt 5.3.1 beschriebene Vorgehensweise nur dann gerechtfertigt, wenn eine parallele Bindungsenergieverschiebung der Rumpfniveaus des CdTe-Substrats und der elementaren Te-Schicht vorliegt, was für die hier beschriebenen Experimente gut erfüllt ist. Aus Gleichung 5.15 geht hervor, dass zur Ermittlung des Valenzbandsprungs ΔE_{VB} zum einen die Bindungsenergie Differenz $\Delta E_{Te\ 3d(5/2)}$ der beiden Te-Komponenten und zum anderen deren energetischer Abstand bezüglich des Valenzbandmaximums $E_{Te\ 3d(5/2)} - V_{BM}$ erforderlich ist. Dazu wurde von mehreren ausreichend dicken CdTe- bzw. Te^0 -Schichten jeweils die Lage des Valenzbandmaximums $E_{V_{BM}}$ und die $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie bestimmt. Aus dem Mittelwert der Differenzen errechnet sich damit in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe [96] für die CdTe-Komponente ein Wert von $E_{Te\ 3d(5/2)}^{V_{BM}}(CdTe) = 571,75 \pm 0,05\text{ eV}$, während für die

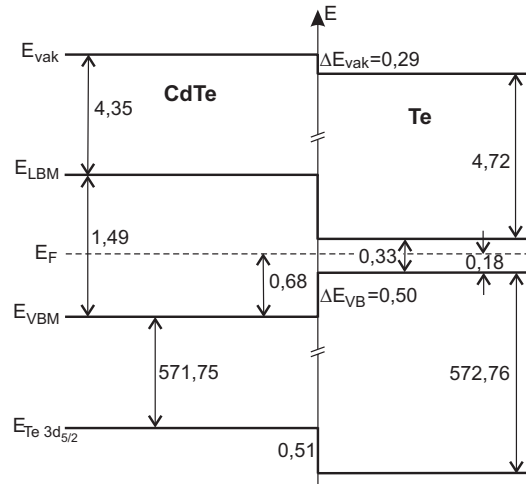


Abbildung 6.18: Resultierendes Bandenergiendiagramm für die CdTe/Te-Grenzfläche der ex-situ geätzten CdTe-Probe.

elementare Te-Komponente $E_{Te\ 3d\ (5/2)}^{VBM}(Te^0) = 572,76 \pm 0,05$ eV ist.

Zur Auftragung des kompletten Bandenergiendiagramms müssen ferner die Vakuumniveau-Positionen sowie die Größen der Bandlücken der Halbleitermaterialien bekannt sein. Da Letztere experimentell mittels der PES nicht zugänglich sind, kann die Leitungsbanddiskontinuität nur näherungsweise extrapoliert werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich die Werte für die Bandlücken als Materialkonstanten, ähnlich wie die Abstände der Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum, nicht ändern. Es dürfen also keine chemischen Reaktionen an der Grenzfläche ablaufen, die eine Veränderung der elektronischen Struktur bewirken. Im Falle der nasschemisch präparierten CdTe/Te-Grenzfläche sind solche Effekte aufgrund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Schichtmorphologie nicht völlig auszuschließen, zumal keine definiert scharfe Grenzfläche vorliegt.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Werte für die Bandlücke des CdTe im Bereich $E_g(\text{CdTe}) = 1,45 - 1,53$ eV [42, 43, 241]. Hier wurde für die Auswertung eine Bandlücke von $E_g(\text{CdTe}) = 1,49$ eV [234] verwendet. Das elementare Te hingegen weist eine Energielücke von $E_g(\text{Te}) = 0,33$ eV [234] auf. Die Festlegung der Vakuumniveau-Positionen erfolgte mit Hilfe von UPS-Messungen an ausreichend dicken CdTe- bzw. Te^0 -Schichten, da hierdurch eine direkte Bestimmung der Austrittsarbeit Φ möglich ist. Der in den UP-Spektren ebenfalls zugängliche Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau E_{VBM} wurde mit den entsprechenden Werten aus den XP-Valenzbandspektren verglichen. Aus dem Wert für die Energielücke E_g , der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke (E_{VBM}) sowie der Austrittsarbeit Φ können die Elektronenaffinität $\chi = E_{vak} - E_{LBM}$ und die Ionisierungsenergie $I = E_{vak} - E_{VBM}$ als Materialkonstanten des Halbleiters ermittelt werden. Für CdTe ergibt sich somit in Übereinstimmung mit der Literatur eine Elektronenaffinität (Ionisierungsenergie) von $\chi(\text{CdTe}) = 4,35 \pm 0,1$ eV ($I(\text{CdTe}) = 5,84 \pm 0,1$ eV), für das elementare Te wird ein Wert von $\chi(\text{Te}) = 4,72 \pm 0,1$ eV ($I(\text{Te}) = 5,05 \pm 0,1$ eV) bestimmt.

Das resultierende Bandenergiendiagramm für die ex-situ geätzte (polykristalline) CdTe-Probe ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Der annähernd horizontale Verlauf der $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien in Abbildung 6.17(a) verdeutlicht, dass die elementare Te-Schicht keine Bandverbiegung im CdTe-Substrat induziert. Aus der konstanten Bindungsenergie-differenz der beiden Te-Komponenten ($\Delta E_{Te\ 3d\ (5/2)} = 0,51 \pm 0,1$ eV) kann auf eine Valenz-

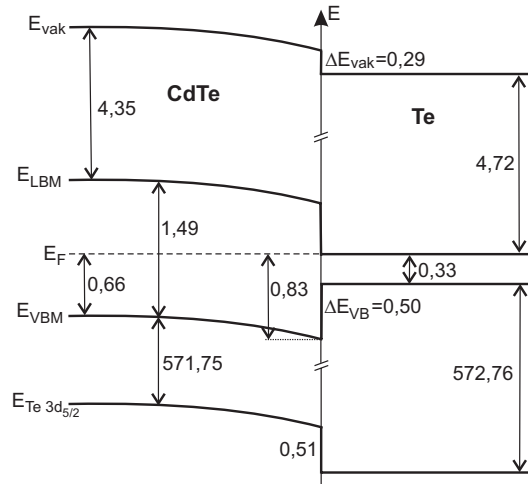


Abbildung 6.19: Resultierendes Bandenergie diagramm für die CdTe/Te-Grenzfläche der in-situ geätzten CdTe-Probe.

banddiskontinuität von $\Delta E_{VB} = 0,50 \pm 0,1$ eV geschlossen werden. Diese stellt gleichzeitig die untere Schranke für die Kontaktbarriere dar.

Die Barriere (für den Transport der Löcher als Majoritätsladungsträger) ergibt sich aus dem Abstand der CdTe-Valenzbandkante zum Fermi-niveau an der Grenzfläche, d.h. aus dem Valenzbandsprung ΔE_{VB} und der Lage des Fermi-niveaus. Demzufolge lässt sich für die ex-situ geätzte CdTe-Probe eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,68$ eV bestimmen. Köntges et al. [112] vergleichen in einer aktuellen Studie elektrische Messungen an geätzten ANTEC-Proben mit Simulationsrechnungen und vermuten in diesem Zusammenhang eine Barriere am Rückkontakt von 0,5 eV. Dieser Wert entspricht dem ermittelten Valenzbandsprung und somit der minimalen Barrierenhöhe, die durch eine sehr hohe Dotierung des elementaren Te ($E_{VBM}(\text{Te}) \approx 0$ eV) erreicht werden könnte. Für den vorliegenden Fall liegt das Fermi-niveau jedoch ungefähr in der Mitte der Bandlücke des elementaren Te ($E_{VBM}(\text{Te}) = 0,18$ eV). Möglicherweise kann durch die folgenden Prozessschritte wie z.B. der Metallabscheidung eine Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung der Valenzbandkante erreicht werden. Im Gegensatz zu der Erkenntnis von Niles et al. [144], die eine schichtdickenabhängige Dotierung der Te⁰-Schicht beobachteten, wurde ein solcher Effekt für die ex-situ geätzten ANTEC-Proben nicht beobachtet. Allerdings erfolgte die Abscheidung der Te-Schicht bei Niles et al. [144] durch schrittweises thermisches Verdampfen im UHV, weshalb sich im Vergleich zu den nasschemisch präparierten Schichten durchaus morphologische und elektronische Unterschiede ergeben können. Die Annahme aus der Literatur, dass die Te-Anreicherung an der Oberfläche infolge des Ätzschrittes eine hohe p-Dotierung des CdTe und somit eine schmale Tunnelbarriere zur Folge hat [59, 77], kann nicht bestätigt werden. Im Gegenteil, aus dem konstanten Bindungsenergieverlauf der $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emission des CdTe (siehe Abbildung 6.17(a)) ergibt sich mit $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,68 \pm 0,05$ eV eine gleichbleibende Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke, die auf ein annähernd intrinsisches Absorbermaterial schließen lässt.

In Abbildung 6.19 ist das Bandenergie diagramm für die in-situ geätzte (polykristalline) CdTe-Probe illustriert. Nach langer Sputterzeit stimmt die Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des CdTe ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,66 \pm 0,05$ eV) mit der beim ex-situ Experiment überein. Durch die zusätzliche Bandverbiegung von $eV_d = 0,17$ eV bildet sich aber an der

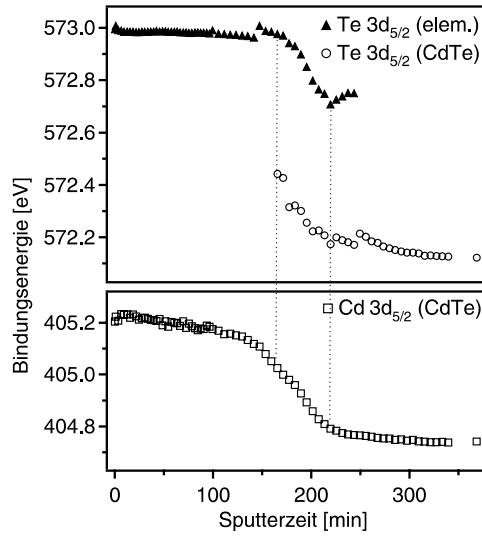


Abbildung 6.20: Bindungsenergieverlauf des $Te 3d_{5/2}$ - sowie des $Cd 3d_{5/2}$ -Niveaus beim Sputtern eines ex-situ geätzten CdTe(110)-Einkristalls. Die Werte resultieren aus den Anpassungen.

Grenzfläche zum elementaren Te eine Barriere von $\Phi_B = 0,83$ eV aus. Da die Bindungsenergie-differenz der beiden $Te 3d_{5/2}$ -Emissionen nahezu konstant verläuft, kann auch hier die Bandanpassung eindeutig bestimmt werden. Die resultierende Valenzbanddiskontinuität ($\Delta E_{VB} = 0,50 \pm 0,1$ eV) ist identisch mit dem entsprechenden Wert für die ex-situ geätzte Probe. Ursächlich für die deutlich größere Barriere ist die Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche. Bei der Te^0 -Schicht sind Fermi-niveau und Leitungsbandminimum deckungsgleich, das elementare Te ist folglich sehr hoch n-dotiert. Es ist bisher nicht geklärt, warum das Te^0 bei der in-situ Präparation ein solch hohe n-Dotierung aufweist, zumal in diesem Fall ausgeschlossen werden kann, dass Kontaminationen wie Sauerstoff eine veränderte Dotierung bewirken.

Zum Vergleich mit den polykristallinen ANTEC-Proben sollen auch die elektronischen Kontakteigenschaften eines ex-situ geätzten CdTe(110)-Einkristalls diskutiert werden. Der entsprechende Bindungsenergieverlauf des $Te 3d_{5/2}$ - bzw. $Cd 3d_{5/2}$ -Niveaus ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Die $Cd 3d_{5/2}$ -Linie des CdTe-Substrats weist zunächst eine nahezu konstante Bindungsenergie um $E_{Cd 3d(5/2)}(CdTe) = 405,22 \pm 0,08$ eV auf, die ab einer Sputterzeit von ca. 150 min kontinuierlich abfällt und nach der maximalen Sputterzeit (369 min) einen Endwert von $E_{Cd 3d(5/2)}(CdTe) = 404,75 \pm 0,05$ eV erreicht. Allerdings kann aus der Bindungsenergie-differenz nicht direkt auf eine etwaige Bandverbiegung von $eV_d = 0,45$ eV geschlossen werden. Der Grund hierfür ist zum einen die sehr geringe $Cd 3d_{5/2}$ -Intensität bis zu einer Sputterzeit um 150 min in Verbindung mit dem damit einhergehenden relativ großen Fehler und zum anderen die Tatsache, dass die ex-situ geätzte Oberfläche geringfügig aufoxidiert ist, was für CdTe-Proben typischerweise einen größeren Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau im Oberflächenbereich zur Folge hat (siehe Tabelle 7.2). Bestimmt man analog zur Vorgehensweise bei der $Te 3d_{5/2}$ -Emission den Abstand des $Cd 3d_{5/2}$ -Niveaus zum Valenzbandmaximum ($E_{Cd 3d(5/2)}^{VBM}(CdTe) = 404,40 \pm 0,05$ eV [96]), kann aus diesem Wert und der Bindungsenergie nach einer Sputterzeit von 369 min ein Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von $E_{VBM}(CdTe) = 0,35$ eV $\pm 0,05$ eV bestimmt werden. Aus der Bindungsenergie der entsprechenden $Te 3d_{5/2}$ -Linie ($E_{Te 3d(5/2)}(CdTe) = 572,14 \pm 0,05$ eV) ergibt sich ein Wert von $0,39 \pm 0,05$ eV, weshalb im Mittel von $E_{VBM}(CdTe) = 0,37 \pm 0,05$ eV ausgegan-

Te⁰-Schicht stimmen exakt mit den Ergebnissen für die ex-situ geätzte ANTEC-Probe überein. Offensichtlich hängt die Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des elementaren Te zwar von den Ätzbedingungen, nicht aber von den Eigenschaften des Substrats ab.

Die drei beschriebenen Experimente zeigen, dass die Valenzbanddiskontinuität und somit die minimale Barrierenhöhe für die nasschemisch präparierte CdTe/Te-Grenzfläche immer im Bereich $\Delta E_{VB} = 0,45 - 0,50 \pm 0,1$ eV liegt und somit unabhängig von den gewählten Ätzbedingungen sowie der Substratauswahl ist. Diese Erkenntnis konnte durch weitere Experimente an nicht aktivierten ANTEC-Proben bestätigt werden. Im Gegensatz dazu ergab die PES-Studie von Niles et al. [144] an mittels PVD abgeschiedenen Te-Schichten einen deutlichen geringeren Valenzbandsprung von $\Delta E_{VB} = 0,26$ eV. Die Präparationsbedingungen beeinflussen zwar nicht die Valenzbanddiskontinuität, aber die Dotierung der elementaren Te-Schicht, wodurch sich unterschiedliche Barrierenhöhen ergeben. Im Widerspruch zu den Ergebnissen von Niles et al. [144] konnte keine hohe p-Dotierung der Te⁰-Schichten festgestellt werden. Da die Barrieren mit $\Phi_B \geq 0,68$ eV dem Transport der Löcher entgegenstehen und mit den erreichbaren Wirkungsgraden der Solarzellen nicht vereinbar sind, ist davon auszugehen, dass die nachfolgenden Prozessschritte die Barrierenbildung maßgeblich beeinflussen. Dies könnte beispielsweise durch die Eindiffusion von Metallatomen (Cu, Au etc.) erfolgen, was eine veränderte Dotierung sowohl der elementaren Te-Schicht als auch des CdTe-Absorbers im Rückkontaktbereich zur Folge hätte. Außerdem könnten chemische Reaktionen zwischen den Metallen und dem elementaren Te zur Bildung von stabilen Metall-Telluriden führen, die häufig eine große Austrittsarbeit besitzen (siehe Abschnitt 4.2.2). Selbst unter der Annahme einer sehr hohen p-Dotierung des elementaren Te durch die anschließenden Präparationsschritte ist allerdings die minimale Barrierenhöhe an der CdTe/Te-Grenzfläche durch die Valenzbanddiskontinuität (um 0,5 eV) vorgegeben. Die hohe p-Dotierung der gesputterten CdTe(110)-Einkristalle ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,37 \pm 0,05$ eV) widerlegt die in der Literatur verbreitete Annahme, dass selbst durch den Beschuss mit niederenergetischen Ar⁺-Ionen eine Umdotierung der CdTe-Oberfläche erfolgt, die eine n-Dotierung bedingt [172] (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.1). Dies ist zugleich eine wichtige Voraussetzung für die Interpretation der hier dargestellten Ergebnisse.

6.2 Thermisches Aufdampfen von Te

6.2.1 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften von CdTe/Te-Grenzflächen, bei denen die Abscheidung des elementaren Te durch thermisches Verdampfen im Vakuum erfolgt, ist nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technologischem Interesse. Der in der von ANTEC empirisch optimierten Prozessfolge beinhaltete nasschemische Ätzschritt ist mit einem hohen technologischen und finanziellen Aufwand verbunden. Ursache hierfür ist zum einen die kostspielige Entsorgung der Cd-kontaminierten Ätzlösung und zum anderen die erforderliche Unterbrechung des kontinuierlichen Produktionsprozesses im Vakuum. Durch die in-situ Präparation des Rückkontaktes könnte somit eine beträchtliche Kostenersparnis erzielt werden. Außerdem besteht bei dem nasschemischen Ätzschritt die Gefahr, durch das bevorzugte Ätzen entlang der Korngrenzen leitfähige Kanäle bis zur Heterogrenzfläche zu erzeugen, die den Kurzschluss der Zelle bewirken. In einer Studie von Niles et al. [242] wurden für aufgedampfte Te-Schichten Wirkungsgrade um 12 % erreicht, während

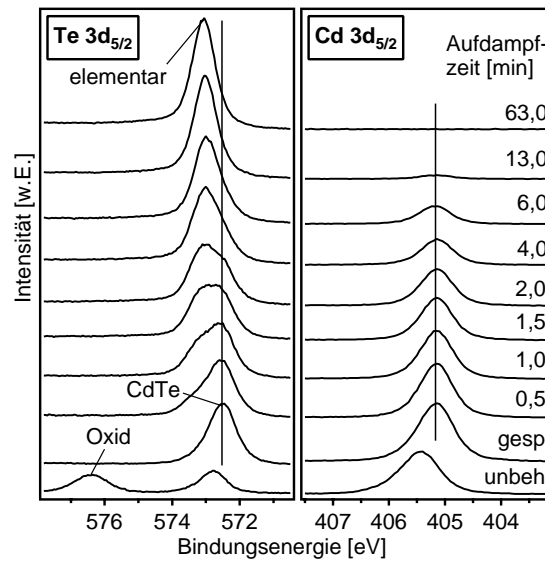


Abbildung 6.22: XP-Spektren des CdTe-Substrats bei der schrittweisen Abscheidung einer elementaren Te-Schicht. Dargestellt sind die $Te\ 3d_{5/2}$ - und die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen einer zunächst unbehandelten, dann sputtergeätzten und schließlich sukzessive mit Te bedampften ANTEC-Probe.

sich für nasschemisch geätzte Referenzproben vergleichbare Werte ergaben. Demzufolge ist die Präparationsweise der Te-Schicht unerheblich für die Kontakteigenschaften. Trotzdem besitzen aufgedampfte Te-Schichten bis heute keine technologische Bedeutung. Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurden schrittweise Te-Schichten auf zuvor ionengeätzte ANTEC-Proben bei Raumtemperatur aufgedampft. Unter Verwendung einer Quelltemperatur von 310°C stellte sich eine Verdampfungsrate von ungefähr $3\ \text{\AA}/\text{min}$ ein. Im Anschluss wurden die abgeschiedenen Te-Schichten wieder sukzessive mittels Ionenätzen entfernt und die resultierenden Spektren mit denen des Aufdampfexperimentes verglichen.

In Abbildung 6.22 sind die beim schrittweisen Aufdampfen einer elementaren Te-Schicht aufgenommenen XP-Spektren dargestellt. Zunächst wurde jedoch die Oxidschicht auf der unbehandelten CdTe-Probe (ANTEC, aktiviert) durch Ionenätzen (10 min) entfernt. Die kleineren Bindungsenergien der Te- und Cd-Emissionen ($\approx 0,3\ \text{eV}$) nach dem Sputtern weisen auf eine höhere n-Dotierung des CdTe-Oberflächenbereiches infolge des Oxids hin. Mit zunehmender Aufdampfzeit taucht allmählich die vom elementaren Te herrührende höherenergetische $Te\ 3d_{5/2}$ -Komponente auf. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Te- und Cd-Linien des Substrats kontinuierlich ab. Nach einer Aufdampfzeit von 13 min, was bei der gewählten Aufdampfrate von $3\ \text{\AA}/\text{min}$ einer nominellen Te-Schichtdicke von etwa $39\ \text{\AA}$ entspricht, ist nur noch ein geringes CdTe-Signal erkennbar. Nach 63 min ($189\ \text{\AA}$) ist die Informationstiefe der XPS weit überschritten, entsprechend ist kein Substrat-Signal mehr zu beobachten. Ausgehend von der gesputterten Probe ist für die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission keine weitere Bindungsenergieverschiebung zu erkennen. Im CdTe-Substrat wird offensichtlich durch die Te-Abscheidung keine Bandverbiegung induziert.

Die normierten Intensitätsverläufe der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen beim schrittweisen Aufdampfen des elementaren Te sind in Abbildung 6.23(a) gezeigt. Die Anpassung der Spektren erfolgte dabei in der gleichen Weise wie zuvor für die geätzten Proben.

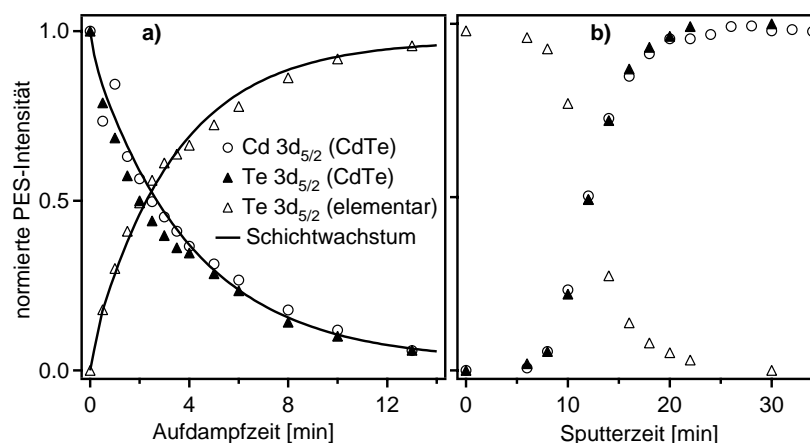


Abbildung 6.23: Verlauf der normierten PES-Intensitäten beim schrittweisen Aufdampfen (a) und anschließenden Ionenätzen (b) einer elementaren Te-Schicht. Dargestellt sind sowohl die $Cd\,3d_{5/2}$ - und $Te\,3d_{5/2}$ -Intensitäten des CdTe-Substrats als auch die $Te\,3d_{5/2}$ -Intensität der elementaren Te-Schicht. In Bild (a) ist außerdem der bei Schichtwachstum zu erwartende Intensitätsverlauf eingezeichnet.

Nach einer Aufdampfzeit von 13 min sind die Emissionslinien des CdTe-Substrates stark abgeschwächt, jedoch noch nicht völlig verschwunden. Durch Extrapolation der Intensitätsverläufe ist davon auszugehen, dass nach 18 min (ca. 54 \AA) kein CdTe-Signal mehr detektiert werden kann. Unter Zugrundelegung einer Informationstiefe der XPS von maximal 50 \AA erscheint diese Abschätzung durchaus sinnvoll. Vergleicht man die theoretischen Intensitätsverläufe für Schichtwachstum gemäß Gleichung 5.13 und 5.14 mit den experimentellen Daten unter der Annahme, dass $\lambda_e = 12\text{ \AA}$, so ist eine weitgehende Übereinstimmung ersichtlich. Die geringfügigen Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Oberflächenempfindlichkeiten des $Te\,3d$ - bzw. $Cd\,3d$ -Niveaus zurückzuführen. Die Tatsache, dass die Schwächung der Emissionslinien des CdTe-Substrats eng mit dem Anstieg der $Te\,3d_{5/2}$ -Intensität des elementaren Te korreliert sind, deutet darauf hin, dass die Te-Abscheidung bei Raumtemperatur zu Schichtwachstum führt.

Die Te-Schicht wurde im Anschluss wieder sukzessive durch Ionenätzen abgetragen. Die normierten Intensitäten der dabei aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 6.23 (b) als Funktion der Sputterzeit aufgetragen. Auch hierbei sind die Intensitätsverläufe von Schicht und Substrat miteinander korreliert. Nach einer Sputterzeit von etwa 25 min ist die Te-Schicht komplett entfernt. Unter Zugrundelegung einer nominellen Te-Schichtdicke von 189 \AA ist daher von einer Sputterrate um 7 \AA/min auszugehen. Diesbezüglich besteht eine deutliche Abweichung gegenüber dem im Rahmen der Sputtertiefenprofilierung an geätzten CdTe-Proben ermittelten Wert von $2\text{--}3\text{ \AA/min}$. Bei den angegebenen Sputterraten handelt es sich prinzipiell um grobe Abschätzungen. So können die unterschiedlichen Zerstäubungsraten durch die morphologischen Eigenheiten der auf verschiedene Weise präparierten Te-Schichten bedingt sein. Eine weitere Ursache ist in den zeitlichen Veränderungen des Ionenstromes zu suchen (Ausrichtung des Sputterflecks, Alter des Filaments der Sputterkanone usw.). Während zwischen den einzelnen Sputtertiefenprofil-Untersuchungen an geätzten Proben lediglich ein Zeitraum von wenigen Tagen vorlag und daher ein relativ konstanter Ionenstrom angenommen werden kann, wurden die Aufdampfexperimente nicht in enger zeitlicher Korrelation dazu durchgeführt. Folglich sind

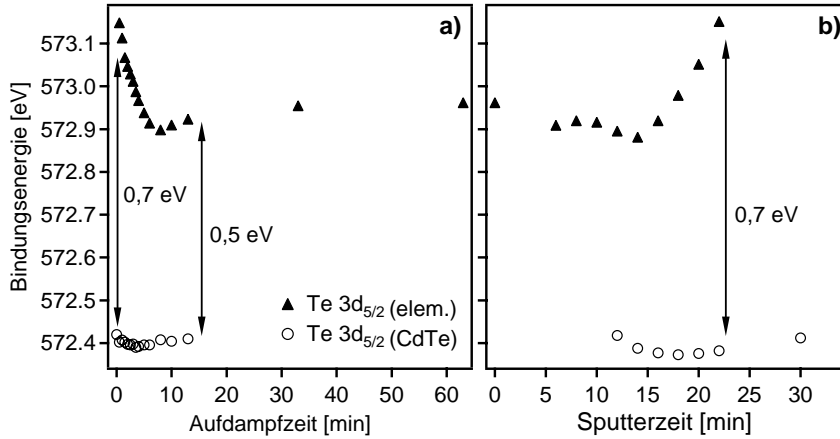


Abbildung 6.24: Bindungsenergieverlauf des $Te\ 3d_{5/2}$ -Niveaus beim Aufdampfen (a) und anschließenden Sputterätzen (b) einer elementaren Te-Schicht. Die Bindungsenergiwerte für die CdTe- bzw. Te^0 -Komponente resultieren aus der jeweiligen Anpassung.

die Sputterraten nur bedingt miteinander vergleichbar.

In Abbildung 6.24 sind die aus den Anpassungen resultierenden Bindungsenergien der beiden $Te\ 3d_{5/2}$ -Komponenten als Funktion der Aufdampf- (a) bzw. der Sputterzeit (b) dargestellt. Die Bindungsenergieverläufe beim Ionenätzen stimmen weitgehend mit denen beim Aufdampfen übereinstimmen, was ebenfalls zeigt, dass durch das Sputtern keine störenden (elektronischen) Defekte induziert werden. Die folgende Beschreibung der Kontakteigenschaften erfolgt anhand des Aufdampfexperimentes. Wie bereits zuvor erwähnt, erfahren die Emissionslinien des CdTe-Substrats keine bindungsenergetische Verschiebung durch die Te-Deposition, es tritt somit keine Bandverbiegung auf. Für die $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie ergibt sich eine Bindungsenergie von $E_{Te\ 3d(5/2)}(CdTe) = 572,42 \pm 0,05\text{ eV}$, womit sich für den Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau ein Wert von $E_{VBM}(CdTe) = 0,67 \pm 0,05\text{ eV}$ berechnen lässt. Die $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie des elementaren Te hängt im Gegensatz dazu signifikant von der Schichtdicke ab. Während sich für dicke Te-Schichten mit $E_{Te\ 3d(5/2)}(Te) = 572,97 \pm 0,05\text{ eV}$ ein nahezu konstanter Wert einstellt, ist für dünne Te-Bedeckungen eine um ca. 0,2 eV größere Bindungsenergie ersichtlich. Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch die Abscheidung bei Raumtemperatur zunächst die Bildung einer amorphen Te-Schicht begünstigt ist. Erst ab einer Schichtdicke $\geq 18\text{ \AA}$ bzw. einer Aufdampfzeit $\geq 6\text{ min}$ wächst das Te in kristalliner Form auf.

Aus dem konstanten Bindungsenergieverlauf der kristallinen Te-Schicht kann für die Lage des Fermi-niveaus in der Te-Bandlücke ein Wert von $E_{VBM}(Te) = 0,21 \pm 0,05\text{ eV}$ ermittelt werden. Obwohl die Bindungsenergie-differenz der beiden Te-Komponenten zu Beginn nicht konstant ist, ergibt sich für Aufdampfzeiten im Bereich 6-13 min ein gleichbleibender Wert von $\Delta E_{Te\ 3d(5/2)} = 0,50 \pm 0,1\text{ eV}$. Im Vergleich zu den geätzten Proben ($\Delta E_{Te\ 3d(5/2)} = 0,51 - 0,56\text{ eV}$) ist somit weitgehende Übereinstimmung festzustellen.

Zusätzlich zu den XPS-Messungen wurde nach jedem Aufdampfschritt ein UP-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 6.25). Diese ermöglichen zum einen die Bestimmung der Austrittsarbeit und zum anderen eine Verifizierung der Ergebnisse aus den XPS-

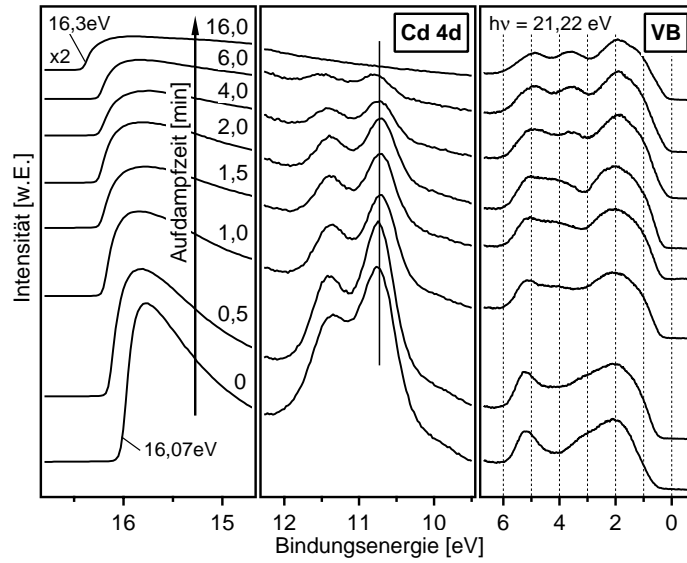


Abbildung 6.25: UP-Spektren bei der schrittweisen Abscheidung elementaren Te auf ein CdTe-Substrat (ANTEC-Probe). Illustriert sind die Sekundärelektronenkannten, das $Cd\ 4d$ -Niveau sowie der Valenzbandbereich. Die separate Darstellung der einzelnen Regionen erfolgt zur Verdeutlichung, da diese in der Regel sehr unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

Untersuchungen. Die Intensität des $Cd\ 4d$ -Niveaus nimmt mit zunehmender Bedampfungszeit kontinuierlich ab. In Übereinstimmung mit dem $Cd\ 3d$ -Rumpfniveau in Abbildung 6.22 ist darüber hinaus keine Verschiebung der Bindungsenergie während des Aufdampfens ersichtlich. Es ist zu beachten, dass weder ein UP-Spektrum von der oxidierten CdTe-Probe (für die Auswertung unerheblich) noch eines nach einer Bedampfungszeit von 64 min aufgenommen wurde, da nach 16 min das $Cd\ 4d$ -Signal vollständig verschwunden ist und somit das entsprechende UP-Spektrum bereits ausschließlich vom elementaren Te stammt. Die Abscheidung des Te bedingt einen graduellen Übergang von der Valenzbandstruktur des CdTe zu der des elementaren Te. Dabei reicht aufgrund der sehr hohen Oberflächenempfindlichkeit der UPS eine Te-Deposition von 4 min ($\approx 12\ \text{\AA}$) aus, um die charakteristische Valenzbandstruktur des elementaren Te [144, 243] zu beobachten.

Der Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum beträgt für das ionengeätzte CdTe $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,68 \pm 0,05\ \text{eV}$. Dies bestätigt nicht nur den entsprechenden Wert aus der XPS-Messung ($0,67\ \text{eV}$), sondern stimmt zudem mit dem der oxidfrei gesputterten Ätzproben überein (siehe Abbildung 6.18 und 6.19). Bezüglich der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des elementaren Te ergibt sich $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,25\ \text{eV} \pm 0,05\ \text{eV}$ (XPS: $0,21\ \text{eV}$). Für die oxidfreie, unbedampfte CdTe-Probe liegt die Sekundärelektronenkante bei $16,07 \pm 0,05\ \text{eV}$, die der „dicken“ Te-Schicht bei $16,3 \pm 0,05\ \text{eV}$. Daraus resultiert im Falle des CdTe eine Austrittsarbeit von $\Phi_{CdTe} = 5,15 \pm 0,05\ \text{eV}$, für das Te kann ein Wert von $\Phi_{Te} = 4,92 \pm 0,05\ \text{eV}$ (Literaturwert: $4,95\ \text{eV}$ [244]) ermittelt werden.

In Abbildung 6.26 ist das Bandenergiediagramm für die durch thermisches Verdampfen präparierte CdTe/Te-Grenzfläche gezeigt. Im Wesentlichen besteht kein großer Unterschied zum Bandenergiediagramm für die ex-situ geätzte Probe (siehe Abbildung 6.18). Dies gilt sowohl hinsichtlich der Fermi-niveau-Position in der Bandlücke des CdTe bzw. Te als auch für die Valenzbanddiskontinuität. Jedoch entsteht an der Grenzfläche zunächst

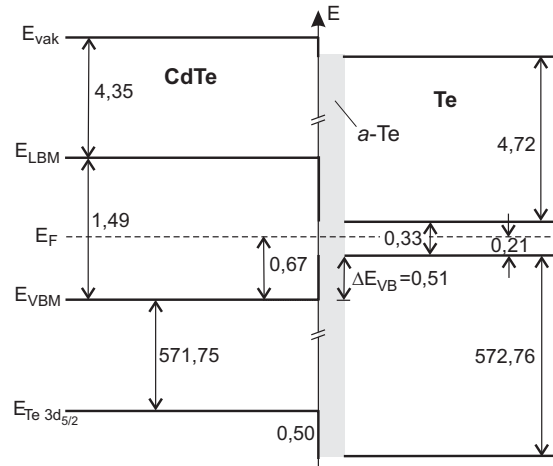


Abbildung 6.26: Resultierendes Bandenergiediagramm für die durch thermisches Verdampfen von Te erzeugte CdTe/Te-Grenzfläche.

eine dünne, amorphe Te-Schicht (*a*-Te), deren Auswirkungen auf die Kontakteigenschaften nicht vollständig aufgeklärt werden können. Die Entstehung dieser amorphen Te-Zwischenschicht wurde von Niles et al. [144] nicht beobachtet. Betrachtet man jedoch deren SXP-Spektren (*Te 4d*, *Cd 4d* und Valenzband-Bereich), so sind nicht nur die relativen Bindungsenergieverschiebungen, sondern auch die absoluten Werte mit denen der hier beschriebenen Messungen vergleichbar. Offensichtlich wurden die Spektren von Niles et al. [144] aber auf unterschiedliche Weise interpretiert.

Dieser Sachverhalt soll im Folgenden im Detail diskutiert werden. In der Studie von Niles et al. [144] fanden ebenfalls mittels CSS abgeschiedene CdTe-Substrate Verwendung, deren Oberfläche vor der Te-Deposition (bei Raumtemperatur) zunächst durch Sputter- und Heizschritte gereinigt wurde. Für die ionengeätzte CdTe-Probe ergibt sich bei Niles et al. [144] ein Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von etwa $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,65 \text{ eV}$, was gut mit den eigenen Resultaten übereinstimmt. Die konstante Bindungsenergie des *Cd 4d*-Niveaus verdeutlicht, dass auch hier durch die Te-Abscheidung keine Bandverbiegung im CdTe-Substrat induziert wird. Bereits nach dem ersten Aufdampfschritt (1 \AA) weist die *Te 4d_{5/2}*-Emission eine zweite, um etwa $0,8 \text{ eV}$ verschobene elementare Te-Komponente auf. Vergleicht man diesen Wert mit der anfänglichen Bindungsenergie-differenz in Abbildung 6.24(a) ($> 0,7 \text{ eV}$), so ist hier ebenfalls kein Unterschied ersichtlich. Die Bindungsenergie der Te^0 -Komponente verringert sich bei Niles et al. [144] kontinuierlich mit zunehmender Te-Bedeckung und erreicht nach dem letzten Aufdampfschritt (76 \AA) eine maximale Verschiebung von ca. $0,4 \text{ eV}$. Auch dies stimmt mit den eigenen Beobachtungen überein. Während dieser Bindungsenergieverlauf hier mit der Entstehung einer amorphen Zwischenschicht erklärt wird, findet sich bei Niles et al. [144] eine andere Interpretation. Diese basiert darauf, dass Niles et al. [144] die Valenzbanddiskontinuität nicht aus der Bindungsenergie-differenz der beiden Te-Rumpfniveaumissionen, sondern direkt aus der jeweiligen Position des Valenzbandmaximums in den UP-Spektren während des Aufdampfens ableiten. Diese Vorgehensweise erscheint durchaus gerechtfertigt, da keine Bandverbiegung im Substrat vorliegt. Die resultierende Valenzbanddiskontinuität ($\Delta E_{VB} = 0,26 \text{ eV}$) weicht jedoch deutlich von dem hier bestimmten Wert ($\Delta E_{VB} = 0,51 \pm 0,1 \text{ eV}$) ab. Selbst bei Verwendung des von Niles et al. [144] gewählten Verfahrens ergibt sich mit $\Delta E_{VB} = 0,43 \pm 0,1 \text{ eV}$ ein signifikanter Unterschied. Die Ursa-

che hierfür besteht darin, dass nach Niles et al. [144] das Te zunächst aufgrund von Defektzuständen im CdTe hoch n-dotiert aufwächst und erst bei Schichtdicken im Bereich 26 - 76 Å eine Umdotierung durch akzeptorartige Zustände im Te erfolgt. Damit verändert sich die Position des Fermi-niveaus in der Energielücke des Te, was sich in den Spektren durch eine Verschiebung sowohl des Valenzbandmaximums als auch der $Te\ 4d_{5/2}$ -Linie des elementaren Te äußert. Allerdings bedingt diese Erklärung eine gleichzeitige Verschiebung der Substratmissionen zu kleineren Bindungsenergien. Und hier liegt das Problem der Interpretation von Niles et al. [144], denn durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit der von ihnen gewählten Anregungsenergie kann die $Cd\ 4d$ -Emission des Substrats nur bis zu einer Te-Schichtdicke von 26 Å erfasst werden. Es existiert daher kein experimenteller Beleg für eine Verschiebung der Substratniveaus bei dickeren Te-Schichten.

Durch die in dieser Arbeit verwendete Kombination von UPS und XPS konnten dagegen sowohl Spektren mit hoher, als auch solche mit niedrigerer Oberflächenempfindlichkeit aufgenommen werden. Im Vergleich zu Niles et al. [144] kann damit der Bindungsenergieverlauf der Substratmissionen bis zu deutlich höheren Te-Bedeckungen (≈ 50 Å) verfolgt werden. Da sich hierbei jedoch keinerlei Indiz für eine Bindungsenergieverschiebung ergibt, erscheint ein Interpretationsansatz, bei dem von einer amorphen Zwischenschicht sowie einem größeren Valenzbandsprung ausgegangen wird, besser zur Erklärung der Messergebnisse geeignet.

Niles et al. [144] folgerten aufgrund der hohen p-Dotierung des elementaren Te (bei ausreichend dicken Schichten) sowie dem kleinen Valenzbandsprung eine Barrierenhöhe um $\Phi_B = 0,3$ eV. Diese würde tatsächlich den Transport der Löcher über die Grenzfläche nur unwesentlich behindern. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Niles et al. [144] waren alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Te-Schichten, unabhängig von ihrer Schichtdicke, entweder intrinsisch oder n-dotiert. Hieraus resultiert in Verbindung mit dem deutlich größeren Valenzbandsprung für alle untersuchten CdTe/Te-Kontakte eine sperrende Barriere von $\Phi_B \geq 0,66$ eV. Im Falle des Modellexperimentes sollte jedoch berücksichtigt werden, dass hinsichtlich der Auswirkungen der amorphen Te-Zwischenschicht auf den Transport der Majoritäten über die Grenzfläche keine Aussage getroffen werden kann. Wie bereits erwähnt, zeigen die Bandenergiediagramme der durch thermisches Verdampfen bzw. nasschemisches Ätzen präparierten CdTe/Te-Grenzflächen, abgesehen von der amorphen Zwischenschicht sowie der Dotierung des Te^0 , keine wesentlichen Unterschiede. Dies bestätigt die Studie von Niles et al. [242], bei der für aufgedampfte bzw. nasschemisch erzeugte Te-Schichten nahezu identische Wirkungsgrade bestimmt werden konnten. Aus diesem Grund könnte die Te-Abscheidung durch thermisches Verdampfen im Vakuum durchaus eine interessante Alternative zum technologisch teuren Ätzprozess darstellen.

6.3 Abschließende Bewertung

Die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der in dieser Arbeit systematisch untersuchten nasschemisch geätzten polykristallinen CdTe-Proben stimmen weitgehend mit den Erkenntnissen aus der Literatur überein. So wird durch den Ätzangriff zunächst die natürliche Oxidschicht auf den CdTe-Schichten entfernt. Anschließend führt der selektive Ätzvorgang zur Bildung einer dünnen kristallinen Te-Schicht an der Oberfläche. Gleichzeitig kommt es zu einer bevorzugten Te-Anreicherung entlang der Korngrenzen, wodurch leitfähige Kanäle entstehen, die tief in das Absorbermaterial hineinreichen. In-

folge der orientierungsabhängigen Ätzrate ist eine Mikroaufrauung der Körner an der Oberfläche zu beobachten. Das Auftreten von Ätzinhomogenitäten, sowohl auf einkristallinen als auch auf polykristallinen CdTe-Substraten, wurde dagegen bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Hierbei handelt es sich um Bereiche, in denen stöchiometrisches CdTe an der Oberfläche vorliegt.

Für die erstmalig direkt bestimmte Bandanpassung nasschemisch präparierter CdTe/Te-Kontakte ergibt sich unabhängig von den gewählten Ätzbedingungen eine Valenzbanddiskontinuität um 0,50 eV, was zugleich die untere Schranke für die Höhe der Kontaktbarriere darstellt. Die tatsächliche Barrierenhöhe hängt darüber hinaus von der Dotierung des elementaren Te im Kontaktbereich ab. Im Gegensatz zur in der Literatur verbreiteten Annahme ist kein p-dotiertes, sondern intrinsisches oder sogar n-dotiertes Te^0 festzustellen. Entsprechend ergibt sich für die Barrierenhöhe ein Wert $> 0,66$ eV. Da in der Praxis unter Verwendung des Ätzprozesses trotz dieser großen Kontaktbarrieren beachtliche Wirkungsgrade erzielt werden, ist davon auszugehen, dass die nachfolgenden Prozessschritte signifikanten Einfluss auf den Ladungstransport haben. So könnte beispielsweise der Metallkontakt eine Veränderung der Dotierung oder die Bildung weiterer Tellurid-Zwischenphasen bedingen.

Die Bandanpassung von CdTe/Te-Kontakten, die durch thermisches Verdampfen im Vakuum hergestellt wurden, ähnelt, abgesehen von einer zusätzlichen amorphen Te^0 -Zwischenschicht, der ex-situ geätzter CdTe-Proben. Im Rahmen weiterer Untersuchungen, insbesondere unter Einbeziehung elektrischer Charakterisierungsmethoden, sind die Auswirkungen dieser amorphen Te^0 -Zwischenschicht auf das Ladungstransportverhalten zu erfassen. Ferner ist die Abscheidung des elementaren Te vergleichsweise auch bei höheren Substrattemperatur durchzuführen, um zu überprüfen, inwiefern dadurch die Entstehung der amorphen Zwischenschicht zu vermeiden ist. In diesem Zusammenhang gilt es grundsätzlich zu klären, ob sich bei Verwendung des unter technologischen Aspekten wünschenswerten PVD-Verfahrens ähnlich hohe Wirkungsgrade wie mit dem nasschemischen Ätzprozess erreichen lassen. Obwohl dies aufgrund der ähnlichen Bandanpassungen eigentlich zu erwarten ist, könnten gerade die individuellen morphologischen und strukturellen Eigenschaften der auf unterschiedliche Weise präparierten elementaren Te-Schichten entscheidend für den Ladungsträgertransport sein. Neben der amorphen Te^0 -Schicht im Falle der durch thermisches Verdampfen präparierten Kontakte, ist diesbezüglich vor allem der präferenzielle Ätzprozess entlang der Korngrenzen zu nennen. Die dadurch entstehenden leitfähigen Kanäle bedingen neben der in der Literatur diskutierten Verringerung des Parallelwiderstandes (Abnahme der Grenzflächenrekombination) [122] vermutlich auch eine Reduzierung des Schichtwiderstandes und infolge der größeren Kontaktfläche eine effizientere Kollektion der Ladungsträger. Allerdings könnten auch die Ätzinhomogenitäten maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzelle haben. So ist vorstellbar, dass diese die eigentliche Kontaktierung zum metallischen Rückkontakt bewirken und damit Ähnlichkeiten zur „Punktkontakt-Solarzelle“ [43] bestehen.

Kapitel 7

Metalle auf CdTe

Im idealen Fall stellen Metalle die einfachste Möglichkeit dar, um Halbleiteroberflächen elektrisch zu kontaktieren, weshalb sie grundsätzlich von technologischem Interesse sind. In der Praxis erweist sich aber die Herstellung Ohm'scher Halbleiter/Metall-Kontakte aufgrund des in vielen Fällen auftretenden Fermi-level-pinnings und der damit verbundenen großen Kontaktbarrieren (siehe Abschnitt 2.2.2) als großes Problem.

Die mit der verlustfreien Kontaktierung des CdTe-Absorbers verbundenen Schwierigkeiten wurden bereits in Abschnitt 4.2 ausführlich erörtert. In der Literatur finden sich PES-Studien, in denen die chemischen und elektronischen Eigenschaften unterschiedlicher CdTe/Metall-Grenzflächen (u.a. CdTe/Au, CdTe/Cu, CdTe/Pt) diskutiert werden [103–106]. Jedoch fanden bisher ausschließlich einkristalline CdTe-Substrate Verwendung, die keine technologische Relevanz besitzen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch Metalle auf polykristalline CdTe-Schichten abgeschieden. Dies ermöglicht einerseits Untersuchungen bezüglich der (verlustfreien) Kontaktierung von CdTe-Oberflächen und andererseits eine Überprüfung der verschiedenen in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Modelle im Hinblick auf deren Eignung zur Vorhersage der Bandanpassung.

Zunächst erfolgt in Abschnitt 7.1 eine thermodynamische Abschätzung zur Reaktivität von Halbleiter/Metall-Grenzflächen, wobei in diesem Zusammenhang auch die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur vorgestellt werden. In Abschnitt 7.2 findet sich eine Zusammenstellung der elektronischen Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher CdTe-Substrate, da die genaue Kenntnis der Ausgangsbedingungen unabdingbar für die Interpretation der Grenzflächenexperimente ist. Anschließend werden unterschiedliche Arten der Kontaktbildung am Beispiel ausgesuchter Metalle diskutiert und unter dem Aspekt der Bedeutung für die Solarzelle bewertet. Dabei wurden sowohl CdTe/Metall-Kontakte bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 7.3) als solche auch bei hohen Substrattemperaturen (siehe Abschnitt 7.4) präpariert.

7.1 Die Reaktivität von Halbleiter/Metall-Grenzflächen

Vor der Diskussion der eigenen Ergebnisse sollen zunächst einige (theoretische) Betrachtungen zur Reaktivität von Halbleiter/Metall-Grenzflächen erfolgen, da deren elektronische Eigenschaften maßgeblich von chemischen Reaktionen im Kontaktbereich beeinflusst werden. So können beispielsweise Defekte entstehen, die einerseits Fermi-level-pinning bewirken und andererseits als Rekombinationszentren für Ladungsträger den Stromtransport über die Grenzfläche beeinflussen.

In zahlreichen Studien wurde gezeigt, dass die Abscheidung beschränkt reaktiver Metalle wie Au oder Pt auf Verbindungshalbleiter eine Zersetzungsreaktion im Kontaktbereich zur Folge hat [103, 104, 106, 245–249], infolgedessen sich das Kation des Halbleiters im Metall löst, mit diesem eine intermetallische Verbindung ausbildet oder sich an der „freien“ Oberfläche anreichert. Das im Zuge der Zersetzungsreaktion ebenfalls freiwerdende Anion reagiert entweder mit dem Metall direkt an der Grenzfläche oder es diffundiert von dieser weg (der Begriff Kation bzw. Anion im Folgenden impliziert a priori keine definierte Ladung in der gebildeten Verbindung). Dabei kommt es sehr häufig zu einer Segregation an der Metalloberfläche. Obwohl die Bildung einer Metall-Anion-Verbindung an der Grenzfläche unter thermodynamischen Gesichtspunkten nur bedingt möglich ist, kommt es zu einer erheblichen Materialdurchmischung im Kontaktbereich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine starke thermodynamische Triebkraft für die Lösung des Kations im Metall vorliegt. Die resultierenden Defektzustände im Grenzflächenbereich des Halbleiters und das damit einhergehende Fermi-level-pinning lassen sich recht gut mit dem in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Defekt-Modell beschreiben. Allerdings erfasst dieses beispielsweise nicht die ebenfalls stattfindende Diffusion des Metalls in den Halbleiter. Ursächlich für die Segregation der Halbleiteratome an der Metalloberfläche ist die Minimierung der Oberflächenenergie. Lin et al. [250] korrelierten dies im Rahmen eines theoretischen Modells mit zwei Parametern: der Kohäsionsenergie (Bindungsenergie der Atome) und dem Atomradius der beteiligten Spezies. Ist die Kohäsionsenergie bzw. die damit korrelierte Schmelztemperatur der gelösten Halbleiteratome kleiner als die der Metallatome, so besteht ein erhöhtes Bestreben zur Anreicherung an der Oberfläche. Ebenso wird die Segregation begünstigt, wenn die gelösten Atome größer als die Metallatome sind, da somit eine Reduzierung der Dehnungsenergie möglich ist.

Im Gegensatz zu den „Edelmetallen“ finden bei reaktiven Metallen wie Ni oder Ti Reaktionen mit dem Anion des Verbindungshalbleiters unter Bildung einer stabilen Metall-Anion-Verbindung an der Grenzfläche statt. Aufgrund der beschränkten Löslichkeit der Kationen in diesen Metallen bleibt die Reaktion weitgehend auf den Kontaktbereich begrenzt, weshalb sich eine relativ scharfe Halbleiter/Metall-Grenzfläche ausbildet [251].

7.1.1 Thermodynamische Abschätzung

In der Literatur ist ein Verfahren verbreitet, dass zur Abschätzung der Reaktivität einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche von den Bildungsenthalpien ΔH_f^0 der beteiligten Verbindungen sowie der Lösungsenthalpie ΔH_{sol} für das Kation im Metall ausgeht [252].

Die Reaktion eines Metalls M mit einem Verbindungshalbleiter A_pB_q zu einer Verbindung M_rB_s und einer stöchiometrischen intermetallischen Verbindung der Form A_xM_y lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



Mit Hilfe der ganzzahligen Vorfaktoren und Indizes wird die Massenbilanz in Übereinstimmung gebracht. Somit ergibt sich die Reaktionsenthalpie ΔH_R , die üblicherweise auf ein Metallatom M normiert wird, zu:

$$\Delta H_R = \frac{1}{r} \Delta H_f^0(M_rB_s) + \frac{ps}{qrx} \Delta H_f^0(A_xM_y) - \frac{s}{qr} \Delta H_f^0(A_pB_q) \quad (7.2)$$

Wenn das Kation des Halbleiters (A) nicht mit dem Metall (M) unter Bildung einer intermetallischen Verbindung (A_xM_y) reagiert, sondern sich stattdessen im Metall löst (mit $x \rightarrow 0$), muss der mittlere Term in der Energiebilanz (Gleichung 7.2) durch die entsprechende Lösungsenthalpie ΔH_{sol} ersetzt werden. Ist die Legierungsbildung generell energetisch unvorteilhaft ($\Delta H_f^0(A_xM_y)$ und $\Delta H_{sol}(M:A) > 0$), kann der mittlere Term in Gleichung 7.2 vernachlässigt werden.

Eigentlich müssten zur korrekten thermodynamischen Beschreibung der Reaktivität statt der Enthalpien die jeweiligen Gibbschen Freien Energien berücksichtigt werden. Da es sich hierbei aber um eine schwer zugängliche Größe handelt und der mit ihr verbundene Entropieterm ohnehin für Festkörperreaktionen klein ist, kann in guter Näherung von den Enthalpien ausgegangen werden. Ein deutlich größerer Fehler ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die verwendeten thermodynamischen Daten auf das Volumenmaterial beziehen. Die speziellen Gegebenheiten an einer Grenzfläche wie beispielsweise die freigesetzte Energie infolge der Adsorption des Metalls finden im Rahmen dieser Abschätzung keine Berücksichtigung.

Die größte Einschränkung dieses Modells besteht allerdings darin, dass es ein System im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt, also die Kinetik völlig vernachlässigt wird [252]. So existieren zum einen mitunter große Aktivierungsenergien, welche die zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erforderlichen chemischen Reaktionen verhindern. Zum anderen erfolgt der Materialtransport über thermisch aktivierte Diffusionsprozesse, was dazu führen kann, dass eine chemische Reaktion bei nicht ausreichender Temperatur auf den Kontaktbereich beschränkt bleibt. Die Triebkraft für die Diffusion ist der Konzentrationsgradient des chemischen Potenzials an der Grenzfläche. Dadurch können sich auch an einer eigentlich „inerten“ Grenzfläche Reaktionen ergeben. Insbesondere im Hinblick auf die relativ geringe Defektdichte, welche für vollständiges Fermi-level-pinning erforderlich ist (siehe Abschnitt 2.2.2), ist dies von Bedeutung. Im Grunde gibt Gleichung 7.2 lediglich an, wie viel Energie bei einer vollständigen Reaktion freigesetzt wird bzw. aufgewendet werden muss. Es kann aus diesem Grund nicht erwartet werden, dass das beschriebene Modell in jedem Fall zuverlässige Vorhersagen über die Reaktivität einer Grenzfläche ermöglicht. Allerdings lassen sich durchaus Tendenzen ableiten. Obwohl unter thermodynamischen Gesichtspunkten nur für den Fall $\Delta H_R < 0$ eine reaktive Grenzfläche vorliegen sollte, werden im Allgemeinen auch Reaktionen für positive Reaktionsenthalpien beobachtet, was auf die zuvor erläuterten Unzulänglichkeiten des Modells zurückzuführen ist. In der Literatur wird daher eine „kritische Reaktionswärme“ von $\Delta H_R^c = +0,5 \text{ eV/Atom}$ ($= +11,5 \text{ kcal/mol}$) angegeben, deren Wert zum Auslösen einer Reaktion unterschritten sein muss [253].

Die jeweilige Reaktivität der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CdTe/Metall-Grenzflächen konnte anhand von Gleichung 7.2 abgeschätzt werden, insofern die dazu erforderlichen thermodynamischen Daten bekannt sind. In Tabelle 7.1 sind die Werte aus der Literatur sowie die berechneten Reaktionsenthalpien ΔH_R aufgelistet.

7.1.2 Einfluss der Adsorptionsenergie

Neben der zuvor beschriebenen thermodynamischen Triebkraft kann auch die bei der Adsorption der Metallatome freiwerdende Energie die Reaktivität einer Grenzfläche beeinflussen. Je stärker die Metallatome an die Oberfläche gebunden werden, desto mehr Energie wird bei der Adsorption freigesetzt. Diese Energie muss über das Substrat abgeführt werden und kann dort zur Entstehung von Defekten führen. Hierauf beruht das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Defekt-Modell. Dieser Effekt, der unabhängig davon ist, ob

Tabelle 7.1: Thermodynamische Daten zur Abschätzung der Reaktivität unterschiedlicher Metall/CdTe-Grenzflächen (Angaben in kcal/mol).

Metall (M)	Tellurid	$\Delta H_f^0(\text{Tellurid})$	$\Delta H_f^0(\text{MCd})$	$\Delta H_{\text{sol}}(\text{M:Cd})$	ΔH_R
Cd	CdTe	-24,1 ^a			
Au	AuTe ₂	-4,5 ^a	-9,6 ^b	-12,2 ^b	+19,3^c
Cu	Cu ₂ Te	-10,0 ^a	-1,0 ^b	-1,7 ^b	+6,2^c
	CuTe	-6,0 ^a	-1,0 ^b	-1,7 ^b	+16,4^c
Pt	PtTe ₂	-14,0 ^a	-18,6 ^b	-24,4 ^b	-14,6^c
	PtTe	-10,0 ^a	-18,6 ^b	-24,4 ^b	-10,3^c
Ti	TiTe ₂	-50,9 ^a	-	-7,9 ^d	-18,5^c
	TiTe	-28,9 ^a	-	-7,9 ^d	-12,7^c
V	VTe ₂	-	-	+10,0 ^d	-
W	WTe ₂	-32,0 ^a	-	+32,5 ^d	+16,2^c
Ta	TaTe ₂	-	-	+9,3 ^d	-

^{a)} Referenz [254]^{b)} Referenz [246]^{c)} Berechnet nach Gleichung 7.2^{d)} Referenz [255]

eine Reaktion thermodynamisch erlaubt ist oder nicht, bleibt insbesondere für endotherme Reaktionen auf den Kontaktbereich beschränkt. Obwohl sich in der Literatur kaum thermodynamische oder kinetische Daten für Oberflächenprozesse finden [252], ist davon auszugehen, dass die Übergangsmetalle größere Adsorptionsenergien besitzen als die nicht reaktiven Metalle. So weisen die Übergangsmetalle einerseits größere Sublimationsenergien (Bindungsenergie im Metallgitter) auf, wodurch sie sich auch nur bei sehr hohen Temperaturen verdampfen lassen. Andererseits führt die Abscheidung bei Raumtemperatur typischerweise zu einem Schichtwachstum, wogegen die nicht reaktiven Metalle eher zum Inselwachstum neigen [256]. Notwendige Voraussetzung für ein dreidimensionales Inselwachstum ist jedoch eine ausreichende Beweglichkeit der Metallatome an der Oberfläche, die wiederum nur im Falle einer schwachen Bindung und somit einer geringen Adsorptionsenergie gegeben ist. Die bei der Adsorption von Metallatomen auf der Oberfläche freiwerdende Energie spielt offensichtlich für die Erzeugung von Defekten und die Initiierung von Grenzflächenreaktionen eine maßgebliche Rolle. Liliental-Weber et al. [257] konnten im Rahmen einer TEM-Studie den Einfluss der Adsorptionsenergie auf die Defektbildung bestätigen. Während bei der direkten Deposition verschiedener Metalle wie Au oder Ti auf eine GaAs-Spaltfläche Defekte im Kontaktbereich entstehen, kann durch die Abscheidung bei tiefen Substrattemperaturen auf eine Xenon-Pufferschicht und dem anschließenden Erwärmen der Probe (Xenon sublimiert) eine nahezu defektfreie Grenzfläche präpariert werden.

7.2 Elektronische Eigenschaften unterschiedlicher CdTe-Oberflächen

Die Kenntnis der Ausgangsbedingungen ist als Grundvoraussetzung für die nachfolgende Interpretation der verschiedenen Grenzflächenexperimente zu betrachten. Daher werden in diesem Abschnitt zunächst die elektronischen Oberflächeneigenschaften unterschiedli-

Tabelle 7.2: Lage des Fermineiveaus $E_{VBM}(\text{CdTe})$ unterschiedlich präparierter CdTe-Oberflächen (Angaben in eV). Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um statistische Werte.

	CSS-Schicht ANTEC aktiviert	PVD-Schicht TUD nicht aktiviert	CSS-Schicht TUD nicht aktiviert
unbehandelt (oxidiert)	$0,87 \pm 0,05$	-	-
gesputtert	$0,65 \pm 0,05$	-	-
CSS-Deposition	-	-	$0,64 \pm 0,05$
PVD-Deposition ($T_S = \text{RT}$)	-	$0,88 \pm 0,08$	-
PVD-Deposition ($T_S \geq 150^\circ\text{C}$)	-	$0,75 \pm 0,05$	-
Heizschritt ($T_S \geq 150^\circ\text{C}$)	$0,77 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,05$	-

cher CdTe-Substrate diskutiert.

Neben gesputterten, aktivierten ANTEC-Proben fanden meist CdTe-Schichten Verwendung, die zuvor durch thermisches Verdampfen auf TCO-beschichtete Glasstücke abgeschieden wurden („PVD“-Schichten). Außer den von Fritsche [78] ausführlich beschriebenen morphologischen Abweichungen unterscheiden sich diese CdTe-Substrate auch hinsichtlich der jeweiligen Lage des Fermineiveaus in der Bandlücke, also der Dotierung (insofern keine Bandverbiegung an der Oberfläche vorliegt). Die resultierenden Werte unterschiedlich präparierter Schichten sind in Tabelle 7.2 gezeigt. Während sich für gesputterte ANTEC-Proben ein Wert von $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,65 \pm 0,05 \text{ eV}$ ergibt, weisen die PVD-Schichten mit $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,88 \pm 0,08 \text{ eV}$ eine deutlich höhere Lage des Fermineiveaus auf. Ursächlich hierfür können die unterschiedlichen Abscheidebedingungen sein: Die Deposition der CSS-Schichten erfolgt typischerweise bei hohen Raten ($\mu\text{m}/\text{min}$) und Substrattemperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$. Im Gegensatz dazu wurden die PVD-Schichten mit einer geringen Verdampfungsrate ($\text{\AA}/\text{min}$) bei Raumtemperatur abgeschieden. Dabei reicht vermutlich die thermische Energie nicht dazu aus, eine vollständige Reaktion der verdampften Spezies (Cd und Te_2) zu CdTe zu ermöglichen. Entsprechend können intrinsische Defekte wie beispielsweise interstitiell gelöstes Cd oder Te im CdTe vorliegen und die Fermineau-Position beeinträchtigen (siehe dazu auch Abschnitt 4.2.2). Außerdem kann es bei den unterschiedlichen Substrattemperaturen zu geringen Stöchiometrieabweichungen kommen. Die relativ große Streuung von E_F für die bei Raumtemperatur deponierten CdTe-Schichten ist dadurch zu erklären, dass verschiedene Quellentemperaturen und Substrate verwendet wurden. Offensichtlich können diese Parameter ebenfalls Einfluss auf die sich einstellende Dotierung nehmen. Es wurde bereits zuvor erwähnt, dass die oxidierten ANTEC-Proben vor dem Ionenätzen mit $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,87 \pm 0,04 \text{ eV}$ schwach n-dotiert sind. Für jedes oxidfreie CdTe-Substrat ist, unabhängig von der Ausgangsdotierung, nach einem Heizschritt ($\geq 150^\circ\text{C}$) ein intrinsischer Wert um $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,75 \pm 0,06 \text{ eV}$ zu beobachten. Das gilt im übrigen auch für PVD-Schichten, die bei einer erhöhten Substrattemperatur abgeschieden wurden. Offensichtlich können unter diesen Bedingungen intrinsische Defekte ausgeheilt und das System somit in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand überführt werden, der mit einer Fermineau-Position in der Mitte der Bandlücke verbunden ist. Diese Erkenntnis bestätigt entsprechende theoretische Studien aus der Literatur [142, 258]. Zum Vergleich findet sich in Tabelle 7.2 auch der entsprechende Wert für CSS-Schichten ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,64 \pm 0,05 \text{ eV}$), die im Rahmen erster Vorversuche in-situ abgeschieden wurden. Dabei erfolgte die Deposition bei einer Sub-

strattemperatur von $T_S = 450^\circ\text{C}$ und einer Quelltemperatur von $T_Q = 590^\circ\text{C}$. Aufgrund der nahezu identischen Dotierung ist davon auszugehen, dass mit dem eigenen Aufbau der CSS-Prozess von ANTEC simuliert werden kann. Dieses Ergebnis ist wichtig, denn somit können zukünftig die CSS-Substrate in-situ präpariert werden, was für die geplante UHV-Präparation kompletter Solarzellen im Labormaßstab unerlässlich ist. Darüber hinaus ist dieses Ergebnis auch ein Indiz dafür, dass die elektronischen Eigenschaften im Oberflächenbereich durch das Ionenätzen nicht beeinträchtigt werden.

Voraussetzung für die Aussagen bezüglich der Dotierung des Halbleiters im Volumen ist eine Flachbandsituation. Da entsprechende Untersuchungen keine Hinweise auf Bandverbiegungen im Oberflächenbereich ergaben [79], kann mit Ausnahme der oxidierten ANTEC-Probe für alle „sauberen“ CdTe-Oberflächen ein solcher Zustand angenommen werden.

7.3 Abscheidung ausgesuchter Metalle bei Raumtemperatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Metalle auf CdTe-Substrate abgeschieden. Charakteristisch für die einzelnen Grenzflächen sind zum einen die Art und zum anderen die Intensität der dabei auftretenden Phänomene (u.a. chemische Reaktionen, Interdiffusion, Segregation oder Clusterbildung) sowie deren Auswirkungen auf die Kontakteigenschaften. Am Beispiel ausgesuchter CdTe/Metall-Kombinationen sollen nachfolgend unterschiedliche Arten der Grenzflächenchemie vorgestellt und deren Einfluss auf die resultierenden Bandanpassungen diskutiert werden. Eine Zusammenstellung und Bewertung der Eigenschaften aller untersuchter CdTe/Metall-Grenzflächen erfolgt in Abschnitt 7.3.5. Im Anhang (siehe Abschnitt 11.1) finden sich weitere Spektrenserien von Kontakten, die in diesem Abschnitt nicht detailliert beschrieben werden.

7.3.1 Die Grenzfläche CdTe/Cd

Zunächst werden die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche CdTe/Cd erläutert. Obwohl dieser Kontakt aufgrund der Toxizität des Cd lediglich von wissenschaftlichem Interesse ist, sind die erzielten Erkenntnisse wichtig für die Interpretation der folgenden Experimente. So ermöglicht die Kenntnis von Bindungsenergie und Profilform charakteristischer Emissionslinien des elementaren Cd eine leichtere Identifizierung unbekannter Komponenten in den PE-Spektren.

Das metallische Cd wurde aus einer Effusionsquelle ($T_Q = 230^\circ\text{C}$) thermisch verdampft und bei Raumtemperatur sukzessive auf unterschiedliche CdTe-Substrate abgeschieden. Dabei fanden sowohl gesputterte, aktivierte ANTEC-Proben als auch PVD-Schichten Verwendung. Hierdurch lassen sich Rückschlüsse bezüglich des Einflusses der Substratauswahl auf die Bandanpassung ableiten. Zwar beschränkt sich die nachfolgende Diskussion lediglich auf die PE-Spektren, die im Verlauf der schrittweisen Cd-Abscheidung auf eine PVD-Schicht aufgenommen wurden, jedoch finden bei der abschließenden Bewertung der Kontakteigenschaften auch die unter Verwendung von CSS-Substraten gewonnenen Erkenntnisse Berücksichtigung.

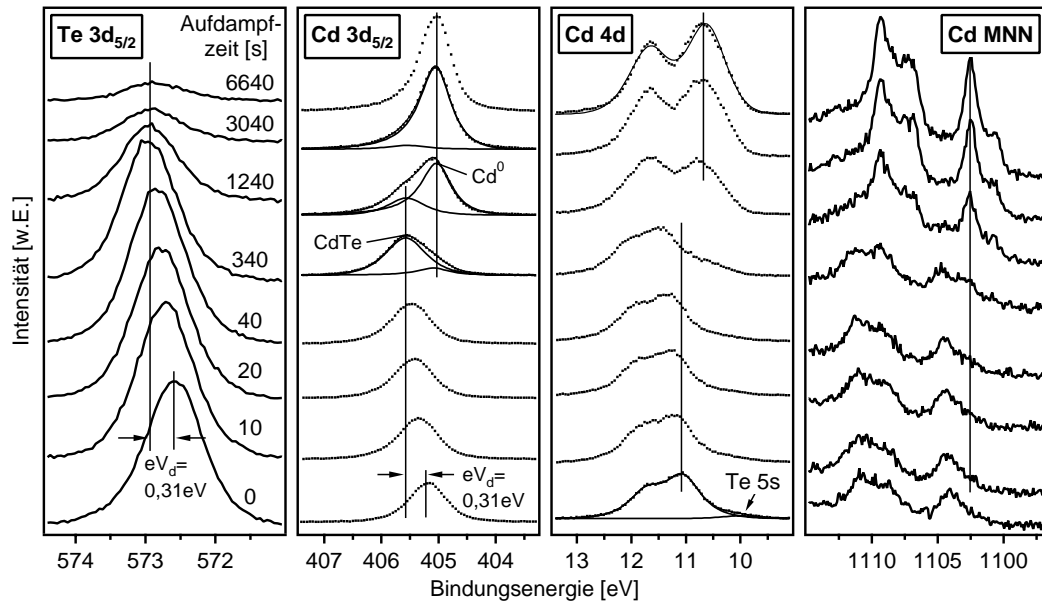


Abbildung 7.1: XP-Spektren des CdTe-Substrats (PVD) bei der schrittweisen Abscheidung einer elementaren Cd-Schicht. Gezeigt sind neben den $Te\ 3d_{5/2}$ -, den $Cd\ 3d_{5/2}$ - und den $Cd\ 4d$ -Linien zudem die $Cd\ MNN$ -Auger-Emissionen. Zur Verdeutlichung der Anpassungen sind die experimentellen Datenpunkte der $Cd\ 3d_{5/2}$ - sowie der $Cd\ 4d$ -Emissionen gepunktet dargestellt.

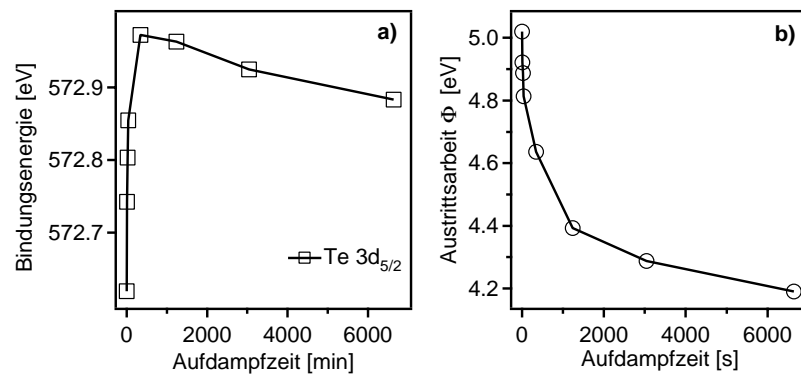


Abbildung 7.2: Bindungsenergieverlauf der $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie (a) sowie die Veränderung der Austrittsarbeit (b) bei der schrittweisen Abscheidung elementaren Cd auf ein CdTe-Substrat (PVD).

In Abbildung 7.1 sind XP-Spektren des CdTe-Substrats dargestellt, die während der schrittweisen Cd-Deposition auf eine zuvor präparierte PVD-Schicht aufgenommen wurden. Die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emission erfährt durch die Abscheidung des elementaren Cd (Cd^0) eine Verschiebung zu größeren Bindungsenergien. Die entsprechenden Werte können Abbildung 7.2(a) entnommen werden. Die Bindungsenergie der $Te\ 3d_{5/2}$ -Linie beträgt vor der Cd-Abscheidung $E_{Te\ 3d(5/2)} = 572,62 \pm 0,05\text{ eV}$, woraus sich für den Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau ein Wert von $E_{VBM}(CdTe) = 0,87 \pm 0,05\text{ eV}$ ergibt. Während der Schichtdeposition findet an der Grenzfläche ein Ladungstransfer vom Metall in den Halbleiter statt. Dort führt die erhöhte Elektronenkonzentration zu einer Bandverbiegung ($eV_d = 0,31 \pm 0,05\text{ eV}$) zu größeren Bindungsenergien, was für die CdTe-Rumpfniveaulinien gleichermaßen gilt (siehe auch Abbildung 7.2(a)). Die Intensität der $Te\ 3d_{5/2}$ -Emission erfährt mit zunehmender Cd-Bedeckung eine kontinuierliche Abschwächung. Da jedoch selbst nach Aufdampfzeiten über 110 min noch ein schwaches $Te\ 3d_{5/2}$ -Signal erkennbar ist, kann entweder unter Berücksichtigung der XPS-Informationstiefe auf eine sehr geringe Depositionsrate ($\leq 0,5\text{ Å/min}$) oder sehr viel wahrscheinlicher auf Inselwachstum geschlossen werden. Die Bandverbiegung im CdTe-Substrat ist bereits nach der Abscheidung des Bruchteils einer Monolage vollständig ausgebildet.

Die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission zeichnet sich zum einen durch eine Bindungsenergieverschiebung infolge der Bandverbiegung aus, zum anderen erscheint mit zunehmender Aufdampfzeit eine zweite Komponente mit kleinerer Bindungsenergie, die vom elementaren Cd stammt. Die Intensität dieser Cd^0 -Linie ist zunächst so gering, dass sie in den Spektren nicht zu erkennen ist. Erst nach 340 s kann die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission des elementaren Cd mittels einer Anpassung veranschaulicht werden. Nach einer Aufdampfzeit von 3040 s wird das Signal des $Cd\ 3d_{5/2}$ -Niveaus eindeutig von der Cd^0 -Komponente bestimmt. Nach dem letzten Depositionsschritt (6640 s) ist die Intensität des CdTe so gering, dass bei der Anpassung der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission nur noch die elementare Cd-Komponente erfasst werden kann. Für diese ergibt sich hierbei eine Bindungsenergie von $E_{Cd\ 3d(5/2)}(Cd) = 405,07 \pm 0,05\text{ eV}$ (Literatur: 404,9-405,1 eV [206, 259]).

Bei der Anpassung der $Cd\ 4d$ -Emissionen des CdTe bzw. Cd ist zu beachten, es sich hierbei um kein echtes Rumpfniveau handelt [260]. Deshalb ist durch den Einfluss der Hybridisierung, infolge der chemischen Bindung, die Möglichkeit der Anpassung mittels Gauss-Lorentzfunktionen fraglich. Die Schulter der CdTe-Komponente bei etwa 10 eV lässt die superponierte $Te\ 5s$ -Emission erkennen [248]. Vor der Cd-Deposition weist die $Cd\ 4d_{5/2}$ -Linie des CdTe-Substrats eine Bindungsenergie von $E_{Cd\ 4d(5/2)}(CdTe) = 11,05 \pm 0,05\text{ eV}$ auf. Infolge der Cd-Bedeckung vergrößert sich diese um den Wert der Bandverbiegung. Die elementare Cd-Komponente wird nach einer Aufdampfzeit von 340 s als Schulter auf der niederenergetischen Seite sichtbar, während die Intensität der CdTe-Komponente zunehmend geringer wird. Die $Cd\ 4d$ -Linien des CdTe-Substrats und der „geschlossenen“ Cd-Schicht unterscheiden sich deutlich in Bezug auf ihre Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Spin-Bahn-Aufspaltung. Für das elementare Cd kann ein Bindungsenergiewert von $E_{Cd\ 4d(5/2)}(Cd) = 10,67 \pm 0,05\text{ eV}$ ermittelt werden. Die Abweichungen zwischen der theoretischen und der gemessenen Linie nach dem letzten Depositionsschritt sind auf das verbliebene CdTe-Signal zurückzuführen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des elementaren Cd ($\Delta E_{SB}^{Cd\ 4d}(Cd) = 0,95 \pm 0,02\text{ eV}$) weicht im Vergleich zu der der CdTe-Komponente ($\Delta E_{SB}^{Cd\ 4d}(CdTe) = 0,67 \pm 0,02\text{ eV}$) deutlich ab. Dieser ungewöhnlich große Unterschied, der typisch für die Metalle Cd und Zn ist, wird in der Literatur kontrovers diskutiert: Die hexagonale Gitterstruktur des metallischen Cd bedingt ein großes c/a-Verhältnis der Gitterkonstanten. Ein theoretischer Ansatz geht nun davon aus, dass die Aufspaltung der beiden Emissionslinien in diesem Fall nicht nur von der Spin-Bahn-Wechselwirkung,

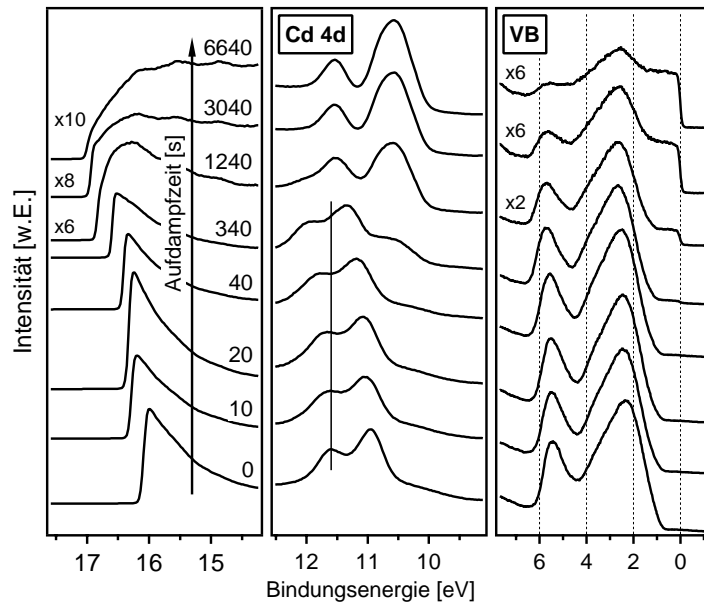


Abbildung 7.3: UP-Spektren bei der schrittweisen Abscheidung elementaren Cd auf ein CdTe-Substrat (PVD). Dargestellt sind die Sekundärelektronenkanten, das $Cd\ 4d$ -Niveau sowie der Valenzbandbereich.

sondern auch von dem Einfluss des Kristallfeldes abhängt [261]. Demzufolge spielt das Kristallfeld bei den kubisch kristallisierenden Metallen wie Ag oder Au keine Rolle und die Aufspaltung stimmt weitgehend mit der des freien Atoms überein. Andere Studien führen das Ganze auf den Einfluss der Hybridisierung zurück [260], da die Schwankungen hinsichtlich der Spin-Bahn-Aufspaltung lediglich für das äußere d-Niveau zu beobachten ist. Eine detailliertere Betrachtung dieses Effektes würde an dieser Stelle zu weit führen, weshalb auf die angeführte Literatur verwiesen wird [260, 261].

Die Feinstruktur der $Cd\ MNN$ -Auger-Emission des elementaren Cd unterscheidet sich signifikant von der des CdTe. Einerseits weisen alle Auger-Übergänge des Cd^0 eine um etwa 1,5 eV geringere Bindungsenergie auf, zum anderen sind die intensivsten Übergänge, wie etwa der bei 1102,6 eV, deutlich schärfer ausgeprägt.

Die UP-Spektren sind in Abbildung 7.3 wiedergegeben. Mit zunehmender Bedampfungszeit geht die charakteristische Valenzbandstruktur des CdTe [262, 263] allmählich in die des elementaren Cd über. So ist nach einer Depositionszeit von 340 s erstmalig eine Fermikante im UP-Spektrum erkennbar. Gleichzeitig ist ersichtlich, dass sich die entsprechende $Cd\ 4d_{5/2}$ -Emission aus der Überlagerung zweier Komponenten ergibt. Durch die Cd-Abscheidung erfährt die Emissionslinie des CdTe-Substrats ausgehend von $E_{Cd\ 4d_{5/2}}(CdTe) = 10,86 \pm 0,08\text{ eV}$ als Folge der induzierten Bandverbiegung eine Bindungsenergieverschiebung zu größeren Werten. Für die Emissionen in den UP-Spektren kann generell keine Anpassung durchgeführt werden, weshalb nur eine Abschätzung der Bindungsenergien möglich ist und demzufolge von einem größeren Fehler ($\pm 0,08\text{ eV}$) ausgegangen werden muss. Dies begründet sich dadurch, dass bei der UPS der Übergang des Photoelektrons in einen stark mit der Energie modulierenden Bereich der Endzustandsdichte erfolgt und daher bei der Beschreibung der EDC Endzustandseffekte zu berücksichtigen sind. Im Gegensatz dazu wird das Photoelektron bei der XPS aus einem Rumpf-

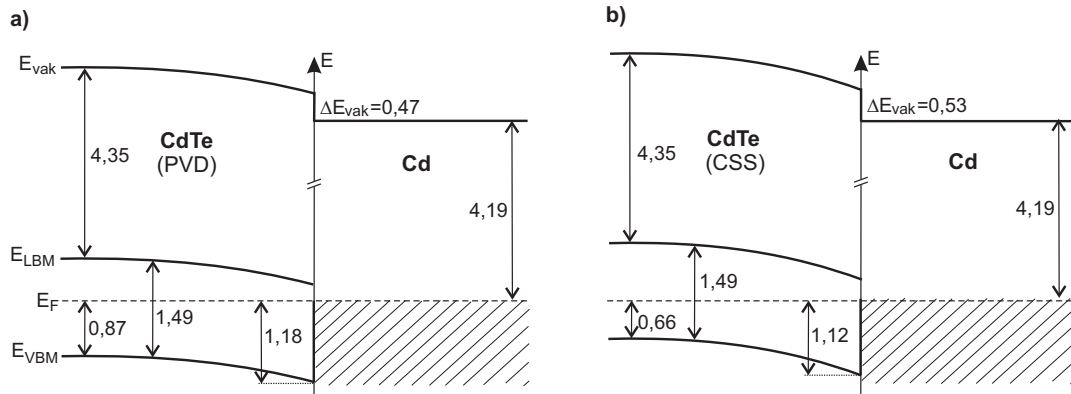


Abbildung 7.4: Einfluss der CdTe-Substratauswahl auf die resultierenden Barrierrhöhen. Das in Bild (a) gezeigte Bandenergieendiagramm beschreibt die sich unter Verwendung eines PVD-Substrates ergebenden Kontakteigenschaften, das in Bild (b) die für eine oxidfrei gesputterte CSS-Probe von ANTEC.

niveau in einen Bereich der Endzustandsdichte angeregt, der nur gering (Wurzelfunktion) mit der Energie moduliert ist. Dadurch spiegeln die resultierenden Spektren in Grenzen ein Abbild der interessierenden Anfangszustandsdichte wieder und die Emissionslinien können durch Gauss-Lorentz-Profilfunktionen beschrieben werden. Dies ist als Ursache für die Abweichungen zwischen den $Cd 4d_{5/2}$ -Bindungsenergiewerten aus XPS- und UPS-Messungen anzuführen. Die $Cd 4d$ -Emissionen des CdTe und des metallischen Cd unterscheiden sich neben der Spin-Bahn-Aufspaltung, der Halbwertsbreite auch hinsichtlich des jeweiligen $Cd 4d_{5/2}/Cd 4d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisses. Für die Cd^0 -Komponente kann nach dem letzten Aufdampfschritt eine Bindungsenergie von $E_{Cd 4d(5/2)}(Cd^0) = 10,60 \pm 0,08$ eV bestimmt werden.

Die aus der jeweiligen Lage der Sekundärelektronenkante ermittelten Austrittsarbeiten sind in Abbildung 7.2(b) als Funktion der Aufdampfzeit aufgetragen. Ausgehend von $\Phi_{CdTe} = 5,02 \pm 0,05$ eV für das CdTe-Substrat sinkt die Austrittsarbeit mit zunehmender Aufdampfzeit nahezu exponentiell ab und erreicht schließlich mit $\Phi_{Cd} = 4,19 \pm 0,05$ eV einen Wert, der typisch für metallisches Cd ist (Literaturwert: 4,1 - 4,22 eV [244, 264]).

Aus dem resultierenden Bandenergieendiagramm, das in Abbildung 7.4(a) gezeigt ist, geht hervor, dass sich infolge der Cd-Abscheidung auf eine PVD-Schicht ein Schottky-Kontakt mit einer Barrierrhöhe von $\Phi_B = 1,18 \pm 0,1$ eV ausbildet. Das relativ große Kontaktpotenzial ($\Phi_{CdTe} - \Phi_{Cd} \approx 0,80$ eV) wird zum einen durch die ermittelte Bandverbiegung ($eV_d = 0,31$ eV) und zum anderen durch einen Grenzflächendipol ($\Delta E_{vak} = 0,47$ eV) kompensiert. Aufgrund dieses Dipols, der auf Grenzflächenzustände zurückzuführen ist, kann die Kontaktbildung nicht durch das Schottky-Modell beschrieben werden.

Im Falle der gesputterte ANTEC-Probe, für die $E_{VBM}(CdTe) = 0,66 \pm 0,05$ eV ist, wird durch die Cd-Deposition eine Bandverbiegung von $eV_d = 0,46 \pm 0,05$ eV im CdTe induziert. Dadurch ergibt hinsichtlich der Barrierrhöhe ein Wert von $\Phi_B = 1,12 \pm 0,1$ eV. Aufgrund des zu berücksichtigenden Fehlers von $\pm 0,1$ eV ist folglich davon auszugehen, dass die Kontaktbarriere für diese Materialkombination unabhängig von der Substratauswahl ist. Das zugehörige Bandenergieendiagramm ist in Abbildung 7.4(b) dargestellt.

Obwohl sich anhand der Spektren offensichtlich keine Hinweise auf eine Grenzflächenreaktion ergeben, kann eine schwache, diffusionsgetriebene Durchmischung als Folge des starken Cd-Konzentrationsgradienten selbst bei der Raumtemperaturdeposition nicht völlig ausgeschlossen werden. Für das vorliegende System kann die Verifizierung eines solchen Vorgangs jedoch aufgrund der Abscheidung eines Elementes, das gleichzeitig Teil des Verbindungshalbleiters ist, nur sehr eingeschränkt erfolgen. Das Gleiche gilt im übrigen natürlich auch für das System CdTe/Te. Eine solche mehr oder minder starke Durchmischung an der Grenzfläche, die prinzipiell für alle Kontakte zu erwarten ist, kann maßgeblichen Einfluss auf die elektronischen Kontakteigenschaften haben.

7.3.2 Die Grenzfläche CdTe/Au

Die Charakterisierung der CdTe/Au-Grenzfläche war in der Vergangenheit bereits Gegenstand einiger PES-Studien [103, 248, 249, 265]. Obwohl typischerweise Barrierenhöhen um 0,8 eV beobachtet werden [103, 265] und somit von einer sperrenden Diode auszugehen ist, besitzt das Metall Au für die Rückkontaktbildung technologische Bedeutung. So verwendet beispielsweise die Firma ANTEC Au als Rückkontaktmaterial für die Herstellung von Standardzellen im Labormaßstab, die Wirkungsgrade um 10 % erreichen [266]. Dazu ist es jedoch erforderlich, die Zellen zuvor nasschemisch mit NP-Ätzlösung zu behandeln. Das Au wird somit nicht direkt auf das CdTe, sondern auf die erzeugte Te-Zwischenschicht abgeschieden. Auf die technologische Bedeutung von elementaren Cu/Au-Schichten wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 hingewiesen.

Die resultierenden XP-Spektren während der schrittweisen Au-Deposition auf ein unbeheiztes CdTe-Substrat (PVD) sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Au-Abscheidung erfolgte dabei mittels einer wassergekühlten Effusionsquelle ($T_Q=1250^\circ\text{C}$), wobei in diesem Fall kein Schwingquarz zur Bestimmung der Verdampfungsrate verfügbar war. Nach dem ersten Aufdampfschritt zeigen die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe eine Verschiebung um 0,05 eV zu größeren Bindungsenergien, was auf eine Bandverbiegung im Substrat zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung dieser Bandverbiegung ergibt sich eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,88 \pm 0,1$ eV. Obwohl für die Experimente in der Literatur anstatt polykristalliner CdTe-Substrate meist einkristalline Proben verwendet wurden, stimmt der ermittelte Wert gut mit den Literaturangaben überein. Mit längerer Aufdampfzeit verschieben sich die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen scheinbar wieder zu kleineren Bindungsenergien. Betrachtet man jedoch gleichzeitig den Verlauf und die Form der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie, so verdeutlicht deren größere Bindungsenergieverschiebung und Intensitätsabnahme, dass an der Grenzfläche chemische Reaktionen stattfinden, durch die zusätzliche, chemisch verschobene Komponenten in den Spektren auftreten. Auf diesen Sachverhalt wird jedoch an späterer Stelle detaillierter eingegangen.

In der Einführung zu diesem Abschnitt wurde darauf hingewiesen, dass die Reaktivität von Verbindungshalbleiter/Edelmetall-Grenzflächen insbesondere auf der thermodynamisch begünstigten Lösung des Kations in der Metallschicht beruht. Die entsprechenden thermodynamischen Kenngrößen können Tabelle 7.1 entnommen werden. Die berechnete Reaktionsenthalpie des CdTe/Au-Kontaktes übersteigt mit $\Delta H_R = +19,3$ kcal/mol deutlich den in der Literatur als kritische Reaktionsenthalpie angegebenen Wert von +11,5 kcal/mol. Die trotzdem an der Grenzfläche zu beobachtenden Reaktionen belegen die bereits zuvor erläuterten Einschränkungen des thermodynamischen Ansatzes zur

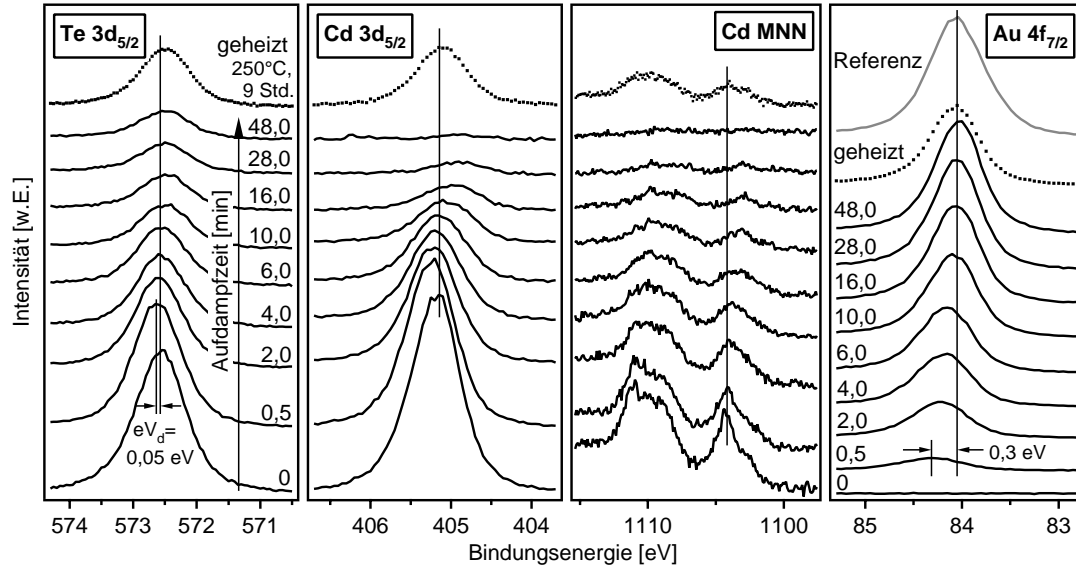


Abbildung 7.5: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Au-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD). Gezeigt sind neben den $Te\ 3d_{5/2}$ -, den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien sowie der $Cd\ MNN$ -Auger-Emission des Substrats auch die $Au\ 4f_{7/2}$ -Linien der aufgedampften Schicht.

Abschätzung der Reaktivität von Halbleiter/Metall-Grenzflächen.

Die durch die Lösung des Kations in der Metallschicht verursachte Bindungsenergieänderung in den PE-Spektren wurde von Nogami et al. [267] in einem Modell erfasst, welches die Bindungsenergien eines Metall-Rumpfniveaus in einer binären Legierung mit den partiellen Lösungswärmen verknüpft. Als Grundlage dieses Modells diente eine theoretische Arbeit von Johansson et al. [268], in welcher der Rumpfniveau-Bindungsenergieunterschied zwischen dem freien und dem kondensierten Atom im Metallverband berechnet wurde. Dazu ist es erforderlich den Anfangs- und Endzustand des Ionisationsvorgangs näherungsweise durch einen sogenannten „Born-Haber-Kreisprozess“ zu verbinden. Während im Anfangszustand ein perfektes Metallgitter vorliegt, weist der Verband im Endzustand ein vollständig abgeschirmtes Rumpfniveau-Photoloch als Verunreinigung auf. Für eine detaillierte Beschreibung des entsprechenden Born-Haber-Prozesses wird auf die angegebene Literatur verwiesen [268]. Der Vorteil dieses Modells besteht nun darin, dass es den Einfluss wechselnder Umgebungen eines Atoms (fest/gasförmig, Oberfläche/Volumen etc.) auf dessen Bindungsenergien erfasst. Nogami et al. [267] verwendeten dieses Verfahren dazu, die Bindungsenergieendifferenz ΔE_A für ein Atom A in einem Metallverband bzw. in einer binären Legierung $M = A_x B_{1-x}$ zu bestimmen. Dabei gilt:

$$\Delta E_A(x) = E_{sol}(A : A_x B_{1-x}) - E_{sol}(A + 1 : A_x B_{1-x}) + E_{sol}(A + 1 : A) \quad (7.3)$$

$E_{sol}(A : M)$ ist die partielle Lösungswärme für das Atom A in der Legierung M, $A + 1$ steht für das benachbarte Element im Periodensystem. Die Vorzeichenkonvention wurde dahingehend gewählt, dass für einen exothermen Lösungsvorgang ein positiver Energiewert in die Gleichung einzusetzen ist (umgekehrt zur normalen Konvention). Dadurch entsprechen positive Werte für ΔE_A einer Zunahme der Bindungsenergie relativ zu der des perfekten Metallverbandes. Prinzipiell kann mit Gleichung 7.3 die Bindungsenergiever-

schiebung für jede Legierung in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Zusammensetzung bestimmt werden. Unglücklicherweise sind die Lösungswärmen als Funktion der Zusammensetzung nur für wenige Systeme bekannt. Jedoch kann Gleichung 7.3 für stark verdünnte Legierungen, d.h. A liegt in B in unendlicher Verdünnung vor ($x \rightarrow 0$), erheblich vereinfacht werden:

$$\Delta E(A \text{ in } B) = E_{\text{sol}}(A : B) - E_{\text{sol}}(A + 1 : B) + E_{\text{sol}}(A + 1 : A) \quad (7.4)$$

Die hierzu benötigten partiellen Lösungswärmen binärer Legierungssysteme (bei unendlicher Verdünnung) wurden für nahezu alle Übergangsmetalle berechnet und in Tabellen zusammengefasst [255]. Hierbei ist zu beachten, dass die Werte eigentlich für flüssige Legierungen ermittelt wurden und sich somit für Festkörper deutlich Abweichungen ergeben können. Im Rahmen einer groben Abschätzung erscheint die Verwendung dieser Werte aber durchaus gerechtfertigt.

Setzt man die erforderlichen Lösungswärmen in Gleichung 7.4 ein, so ergibt sich im Falle der Cd:Au-Legierung für die Cd-Niveaus eine Bindungsenergie, die relativ zum Wert für metallisches Cd um 0,06 eV zu niedrigeren Werten verschoben ist. In der Tat zeigen die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien nach längeren Bedampfungszeiten eine signifikante energetische Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. So lässt sich unter Berücksichtigung der in Abschnitt 7.3.1 bestimmten $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie für metallisches Cd ($E_{Cd\ 3d(5/2)}(Cd^0) = 405,07 \text{ eV}$) in den Spektren eine maximale Verschiebung von -0,12 eV bestimmen. Dieser Trend spiegelt sich auch in der $Cd\ LMM$ -Auger-Emission wieder.

Unter Zugrundelegung der Elektronegativitäten von Au (2,54) und Cd (1,69) ist von einem Ladungstransfer vom Cd ins Au auszugehen, was infolge der verringerten Elektronendichte eigentlich eine Bindungsenergieverschiebung der Cd-Niveaus zu größeren Werten erwarten ließe. Die Diskrepanz zum Experiment zeigt, dass die Bindungsverhältnisse bei der Legierungsbildung offenbar nicht mit Hilfe der Elektronegativitäten abgeschätzt werden können. Die Untersuchung der Ursache hierfür erscheint komplex und geht weiter über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Die $Au\ 4f_{7/2}$ -Linien weisen mit zunehmender Au-Bedeckung eine energetische Verschiebung um etwa 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Friedman et al. [103] führen dies entweder auf den sogenannten „Cluster-Size-Effekt“ oder die Bildung einer Au-Te-Verbindung zurück. In einer PES-Studie [269] konnte allerdings gezeigt werden, dass sich die $Au\ 4f$ -Emissionen von Au und dem Mineral $AuTe_2$ (Calaverit) sowohl bindungsenergetisch als auch hinsichtlich der Halbwertsbreiten nicht unterscheiden. Zudem besitzen insbesondere Edelmetalle eine sehr ausgeprägte Neigung zum Inselwachstum. Die $Au\ 4f_{7/2}$ -Bindungsenergieverschiebung ist daher vermutlich eine Folge des Cluster-Size-Effektes. Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Clusteratomen können relativ zu den Werten entsprechender Atome im Metallverband größer oder kleiner sein [270]. Die Frage, ob dies die Folge eines Anfangs- oder Endzustandseffektes ist, wird in der Literatur kontrovers diskutiert [270–272]. Während der Anfangszustand die Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Clusters und denen an der Oberfläche des Substrats erfasst, wird der Endzustand von der Abschirmung des Photolochs durch freie Ladungsträger („Relaxations-Modell“) bestimmt. Nach dem Relaxations-Modell ergibt sich für ein isoliertes Atom bzw. die Atome in einem kleinen Cluster im Vergleich zum Metallverband eine deutlich schlechtere Abschirmung des Photolochs und somit eine größere Bindungsenergie.

Wie bereits zuvor beschrieben ist das Cd des CdTe-Substrats bestrebt, sich in der abge-

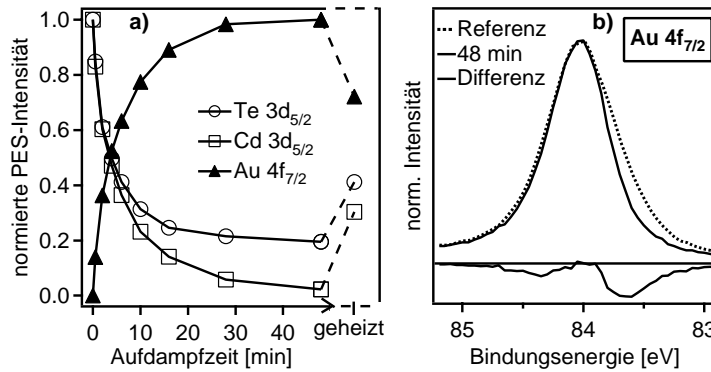


Abbildung 7.6: Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer Au-Schicht auf CdTe (a) sowie ein Differenzspektrum bestehend aus der $Au\ 4f_{7/2}$ -Linie nach einer Bedampfungszeit von 48 min sowie der Emission einer Au-Referenzprobe (b).

schiedenen Au-Schicht zu lösen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die größere $Au\ 4f_{7/2}$ -Bindungsenergie bei geringen Bedeckungen sowohl eine Folge des Cluster-Size-Effektes als auch der Legierungsbildung ist. Gestützt wird diese Vermutung durch XPS-Messungen an Cd:Au-Legierungen unterschiedlicher Cd-Konzentration [273]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der Au-Konzentration eine kontinuierliche Verschiebung des $Au\ 5d$ -Niveaus zu niedrigeren Werten bedingt.

Abbildung 7.6(a) zeigt die normierten PES-Intensitäten als Funktion der Aufdampfzeit. Außerdem sind die resultierenden Intensitäten nach einem anschließenden Heizschritt eingetragen. Die näherungsweise exponentielle Zunahme der $Au\ 4f_{7/2}$ -Intensität sowie der Abfall des $Cd\ 3d_{5/2}$ -Signals in der gleichen Weise deuten entgegen der allgemeinen Tendenz bei Edelmetallen auf Frank-van der Merwe-Wachstum hin. Die Intensität der $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen nimmt zunächst rasch ab, verharrt jedoch ab einer Bedampfungszeit von 15 min auf einem nahezu konstanten Niveau. Offensichtlich segregieren die Te-Atome an der Oberfläche der abgeschiedenen Au-Schicht, während das freigesetzte Cd sich zwar in der Au-Schicht löst, dabei jedoch nur geringfügig von der Grenzfläche wegdiffundiert. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Erkenntnissen aus der Literatur [103, 248, 249]. Allerdings finden sich dort keine klaren Aussagen hinsichtlich des Bindungszustandes der an der Oberfläche angereicherten Te-Atome. Nachdem sich die $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie infolge der Ausbildung der Bandverbiegung zunächst zu größeren Werten verschiebt, sinkt diese mit zunehmender Aufdampfzeit wieder ab und erreicht schließlich nach 48 min einen Wert von $E_{Te\ 3d(5/2)} = 572,45 \pm 0,05\text{ eV}$. Da gleichzeitig kein Cd-Signal mehr erkennbar ist, können sich die Te-Atome nicht in einer CdTe-Umgebung befinden. In Abschnitt 6.1.2 wurde gezeigt, dass für elementares Te als Halbmetall eine $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie $> 571,76\text{ eV}$ zu erwarten ist. Selbst wenn das Te so hoch p-dotiert sein sollte, dass das Fermi-niveau ins Valenzband rutscht und somit ein entarteter Halbleiter vorliegt, erscheint es aufgrund der erheblich kleineren Bindungsenergie unwahrscheinlich, dass das an der Oberfläche segregierte Te in atomarer Form vorliegt. Jedoch ist die Te-Konzentration wohl zu gering, um die Bildung einer stöchiometrischen Au-Te-Phase wie beispielsweise $AuTe_2$ zu ermöglichen. Stattdessen deuten die Au/Te-Intensitätsverhältnisse vor und nach dem Heizen auf das Vorliegen von Te-Adatomen mit partieller negativer Ladung hin. Damit ist auch die im Vergleich zum elementaren Te zu

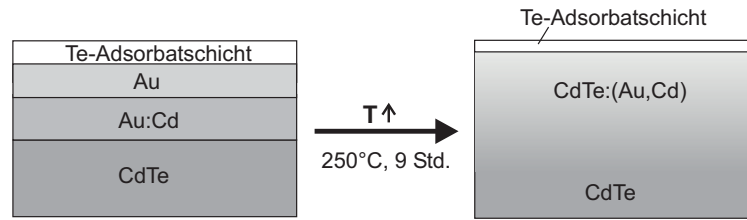


Abbildung 7.7: Schichtaufbau des CdTe/Au-Kontaktes vor (**links**) und nach einem Heizschritt (**rechts**).

kleineren Werten verschobene $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie zu erklären.

In Abbildung 7.6(b) sind die $Au\ 4f_{7/2}$ -Linie nach einer Bedampfungszeit von 48 min und die entsprechende Emission einer Au-Referenzprobe sowie deren Differenz dargestellt. Die geringere Halbwertsbreite der $Au\ 4f_{7/2}$ -Emission nach 48 min kann durch zwei unterschiedliche Ansätze erklärt werden: Aufgrund der geringen Dicke der Te-Adsorbatschicht an der Oberfläche resultiert die $Au\ 4f_{7/2}$ -Intensität überwiegend aus der darunter liegenden Au-Schicht, in welcher graduell Te- und Cd-Atome gelöst sind. So ist selbst nach dem letzten Depositionsschritt (48 min) noch ein geringes Cd-Signal erkennbar. In den zuvor erwähnten XPS-Untersuchungen an Cd:Au-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigte sich mit zunehmenden Cd-Gehalt nicht nur eine Bindungsenergieverschiebung der Au-Niveaus zu größeren Werten, sondern auch eine gleichzeitige Verringerung der Halbwertsbreite [273]. Andererseits zeichnen sich die Rumpfniveauemissionen aufgedampfter Metallschichten typischerweise durch die Überlagerung zweier Komponenten aus. Dabei stammt die eine von den Metallatomen im Volumen und die andere von den Atomen im Oberflächenbereich [274, 275]. Die mehr oder minder starke bindungsenergetische Verschiebung der Oberflächenkomponente, welche in der Literatur als „surface core level shift“ (SCLS) bezeichnet wird, ist eine Folge der Tatsache, dass die Oberflächenatome durch die unterschiedliche Koordination auch eine veränderte elektronische Struktur besitzen [275]. So findet sich beispielsweise in der Literatur für aufgedampfte Au-Schichten ein SCLS-Wert von -0,40 eV [274]. Die Abscheidung von Atomen auf der Oberfläche führt zum sofortigen Verschwinden dieser Oberflächenkomponente [248]. Für den vorliegenden Fall kann die geringere Halbwertsbreite der $Au\ 4f_{7/2}$ -Emission nach 48 min demzufolge auch dadurch erklärt werden, dass infolge der Te-Segregation an der Oberfläche das Auftauchen einer zusätzlichen Oberflächenkomponente verhindert wird. Vermutlich resultieren die unterschiedlichen Halbwertsbreiten in Abbildung 7.6(b) aus einer Überlagerung der beiden zuvor erläuterten Effekte.

Der schematische Schichtaufbau des CdTe/Au-Kontaktes vor (**links**) und nach einem Heizschritt (**rechts**) ist in Abbildung 7.7 veranschaulicht. Hierbei ist zu beachten, dass die im linken Bild eingezeichnete elementare Au-Schicht ebenfalls eine geringe Konzentration gelöster Te- und Cd-Atome aufweist. Durch das Tempern lösen sich die Au-Atome im CdTe-Substrat, während das Cd entweder ebenfalls ins CdTe eindiffundiert, von der Oberfläche sublimiert [244] oder mit dem an der Oberfläche segregierten Te wieder zu CdTe reagiert. In den zugehörigen Spektren ist daher eine Abschwächung der $Au\ 4f_{7/2}$ -Intensität und eine deutliche Zunahme des Substrat-Signals festzustellen. Da die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emission nach dem Heizen eine höhere Intensität als die entsprechende $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie aufweist, ist davon auszugehen, dass an der Oberfläche nach wie vor eine Te-Anreicherung vorliegt.

Zwar ergeben sich aus den PE-Spektren keine Indizien für eine geringere Dicke der Te-Adsorbatschicht nach dem Heizen, die thermodynamischen Daten in Tabelle 7.1 lassen allerdings eine solche Annahme zu. Die Verschiebung der Emissionslinien des CdTe zu niedrigeren Bindungsenergien weisen auf eine geringfügig kleinere Kontaktbarriere nach dem Temperschritt hin. Jedoch stimmt der Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau mit $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,75 \pm 0,05 \text{ eV}$ exakt mit dem typischerweise für geheizte PVD-Schichten zu beobachtenden Wert überein (siehe Tabelle 7.2). Da die Lage des Fermi-niveaus E_F im Kontaktbereich durch die Barrierenhöhe Φ_B festgelegt ist, kann mit Hilfe der oberflächenempfindlichen PES keine Aussage bezüglich einer Dotierungsänderung infolge der Eindiffusion von Au-Atomen getroffen werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere zu klären, ob eine bevorzugte Diffusion entlang der Korngrenzen in Richtung der CdS/CdTe-Heterogrenzfläche stattfindet, was eine beschleunigte Degradation der Solarzelle zur Folge hätte.

Die Grenzfläche Au/CdTe

Um weitere Informationen über die chemischen und elektronischen Eigenschaften von CdTe/Au-Kontakten zu erlangen, erfolgte die Schichtabscheidung zusätzlich in umgekehrter Reihenfolge, indem schrittweise CdTe bei Raumtemperatur auf ein zuvor präpariertes Au-Substrat aufgedampft wurde. Die Temperatur der CdTe-Quelle betrug 510°C , was einer nominellen Aufdampftrate von etwa $3 \text{ \AA}/\text{min}$ entspricht.

Die aufgenommenen XP-Spektren mit den resultierenden Anpassungen sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Im Vergleich zum Spektrum der „dicken“ CdTe-Schicht ist die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emission nach 0,5 min Bedampfungszeit deutlich zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Eine Erklärung hierfür wäre ein p-dotiert aufwachsendes CdTe, wobei dies eine parallele Verschiebung aller CdTe-Linien zu niedrigeren Werten voraussetzen würde. Da dies jedoch für die entsprechende $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emission nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass unmittelbar an der Grenzfläche kein CdTe entsteht. Möglicherweise lösen sich die ankommenden Cd-Atome zunächst überwiegend im Au-Substrat, was eine Verringerung der Bindungsenergie bedingt. Die ersichtliche Verschiebung zu größeren Werten mit zunehmender Depositionszeit bzw. Cd-Konzentration in der Cd:Au-Legierung wurde bereits für die zuvor beschriebene CdTe/Au-Grenzfläche beobachtet und im Detail erläutert. Dieser Trend äußert sich auch in den Cd MNN -Auger-Spektren.

Obwohl die Bindungsenergie der $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Linie nach einer Bedampfungszeit von 0,5 min ($E_{\text{Te } 3d_{5/2}} = 572,58 \pm 0,05 \text{ eV}$) mit der der CdTe-Komponente übereinstimmt, stammt diese aufgrund der zuvor erwähnten Bindungsenergieverschiebung der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emission nicht vom CdTe. Das Te muss sich hier also in einer anderen Umgebung befinden. In Frage kommen zum einen elementares Te und zum anderen eine Au-Te-Verbindung. Die gemessene Bindungsenergie ist um ca. 180 meV kleiner als der für Te^0 bestimmte Abstand des $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Niveaus vom Valenzbandmaximum. Das elementare Te müsste folglich in Form eines entarteten Halbleiters vorliegen. Diese Möglichkeit wurde bereits für den CdTe/Au-Kontakt diskutiert, dort aber aufgrund der noch kleineren $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie verworfen. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist die Existenz elementaren Te wegen der geringen Bildungsenthalpie von AuTe_2 ($\Delta H_f^0 = -4,5 \text{ kcal/mol}$) nicht völlig auszuschließen. Dennoch erscheint es sehr viel realistischer davon auszugehen, dass an der Grenzfläche zunächst eine AuTe_{2-x} -Phase mit Te-Unterschuss entsteht, welche sich mit zunehmender Bedampfungszeit in stöchiometrisches AuTe_2 umwandelt. Ein Indiz dafür ist zudem die sich für längere Aufdampfzeiten ergebende Verschiebung der AuTe_2 -

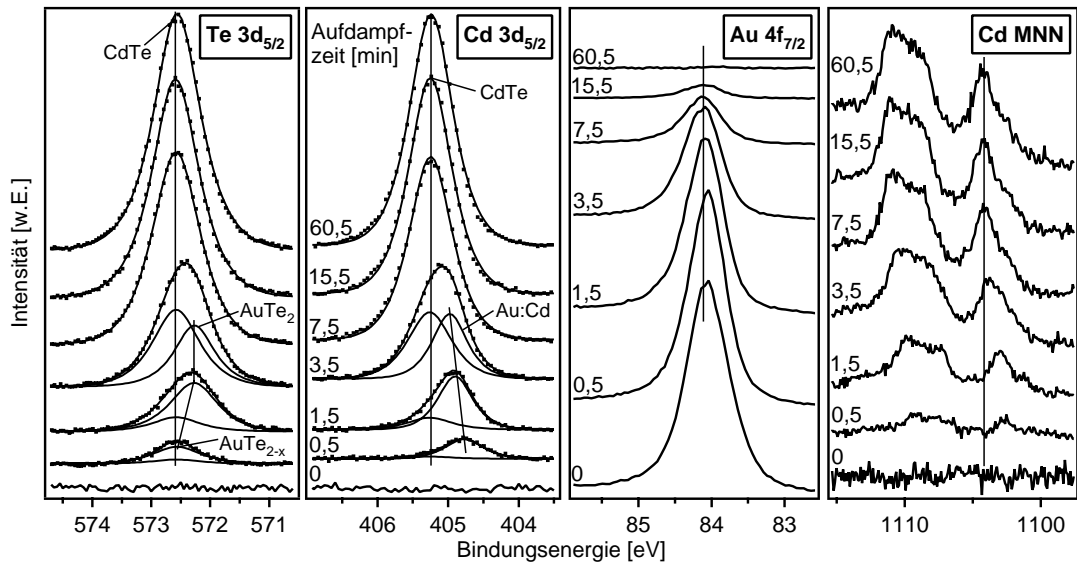


Abbildung 7.8: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein Au-Substrat. Dargestellt sind die $Te\ 3d_{5/2}$ - und die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien des CdTe mit den resultierenden Anpassungen sowie die $Au\ 4f_{7/2}$ -Emissionen des Substrats. Zudem sind $Cd\ MNN$ -Augerlinien illustriert.

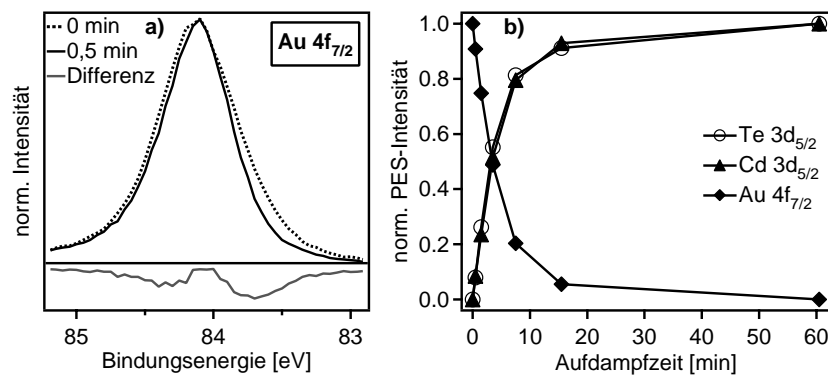


Abbildung 7.9: Differenzspektrum bestehend aus der $Au\ 4f_{7/2}$ -Linie des unbeschichteten Substrats sowie der resultierenden Emission nach einer CdTe-Bedampfungszeit von 0,5 min (a) sowie der Verlauf der PES-Intensitäten bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein Au-Substrat (b).

CdTe
AuTe ₂
Au:Cd
Au

Abbildung 7.10: Schichtaufbau des Au/CdTe-Kontaktes.

Komponente zu kleineren Bindungsenergien ($E_{Te\ 3d(5/2)}(AuTe_2) = 572,30 \pm 0,05$ eV). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Dicke der AuTe₂-Schicht an der Grenzfläche vermutlich nicht zur Bildung einer Verbindung mit den dreidimensionalen Volumeneigenschaften des Calaverits ausreicht.

Nach einer Depositionszeit von 7,5 min sind sowohl die AuTe₂- als auch die Cd:Au-Komponente in den Spektren verschwunden und die Cd- bzw. Te-Emissionen stammen ausschließlich vom aufwachsenden CdTe. Aus den im Folgenden konstanten Bindungsenergien der CdTe-Emissionen lässt sich eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,84 \pm 0,1$ eV ermitteln. Die $Au\ 4f_{7/2}$ -Bindungsenergie des Substrats, die zunächst $E_{Au\ 4f(7/2)} = 84,05 \pm 0,05$ eV beträgt, erfährt durch die CdTe-Deposition eine allmähliche Verschiebung um 80 meV zu größeren Werten, was im Differenzspektrum in Abbildung 7.9(a), welches sich aus der $Au\ 4f_{7/2}$ -Linie des unbeschichteten Substrats sowie der resultierenden Emission nach einer CdTe-Bedampfungszeit von 0,5 min zusammensetzt, erkennbar ist. Darüber hinaus verdeutlicht es eine Verringerung der Halbwertsbreite infolge der Schichtabscheidung. Ursächlich hierfür ist die Lösung des Cd im Au-Gitter bzw. der Wegfall der Oberflächenkomponente. Die Änderung der $Au\ 4f_{7/2}$ -Bindungsenergie bestätigt die Vermutung, dass die im Falle des CdTe/Au-Kontakts festgestellte Verschiebung nicht nur auf den Cluster-Size-Effekt, sondern auch auf die Legierungsbildung zurückzuführen sein muss. Ferner scheint sich dort mehr Cd im Au-Gitter zu lösen, was für die $Au\ 4f_{7/2}$ -Emission eine grössere und für die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie eine geringere Verschiebung bedingt. Um den Grund hierfür zu verstehen, erscheint es sinnvoll die in Abbildung 7.9(b) dargestellten normierten PES-Intensitäten in die Diskussion mit einzubeziehen. Während die Intensitäten der CdTe-Emissionen näherungsweise exponentiell zunehmen, wird die des Au-Substrats in der gleichen Weise abgeschwächt. Im Gegensatz zum Intensitätsverlauf in Abbildung 7.6(a) ist ein nahezu gleichförmiger Verlauf für die beiden CdTe-Linien zu beobachten. Anstelle der Segregation an der Oberfläche kommt es hier demzufolge zur Bildung einer relativ stabilen AuTe₂-Verbindung unmittelbar im Kontaktbereich.

Hinsichtlich der im Verlauf der CdTe-Abscheidung ablaufenden chemischen Prozesse an der Grenzfläche ergibt sich damit folgendes Bild: Die auftreffenden Cd-Atome lösen sich im Au-Substrat, während die Te-Moleküle an der Oberfläche zunächst dissoziieren und im Anschluss mit dem Au reagieren, was zur Entstehung einer AuTe₂-Grenzflächenphase führt. Diese wirkt mit zunehmender Schichtdicke mehr und mehr als Barriere für die Diffusion der Cd- und Au-Atome und begünstigt dadurch das Wachstum der CdTe-Schicht. Gestützt wird diese Schlussfolgerung auch durch das geringfügig erhöhte $Te\ 3d_{5/2}$ -Signal für Aufdampfzeiten zwischen 1,5 und 7,5 min (siehe Abbildung 7.9(b)). Der resultierende Schichtaufbau ist in Abbildung 7.10 illustriert. Im Unterschied zur CdTe/Au-Grenzfläche bleiben hier die chemischen Reaktionen auf den unmittelbaren Kontaktbereich beschränkt.

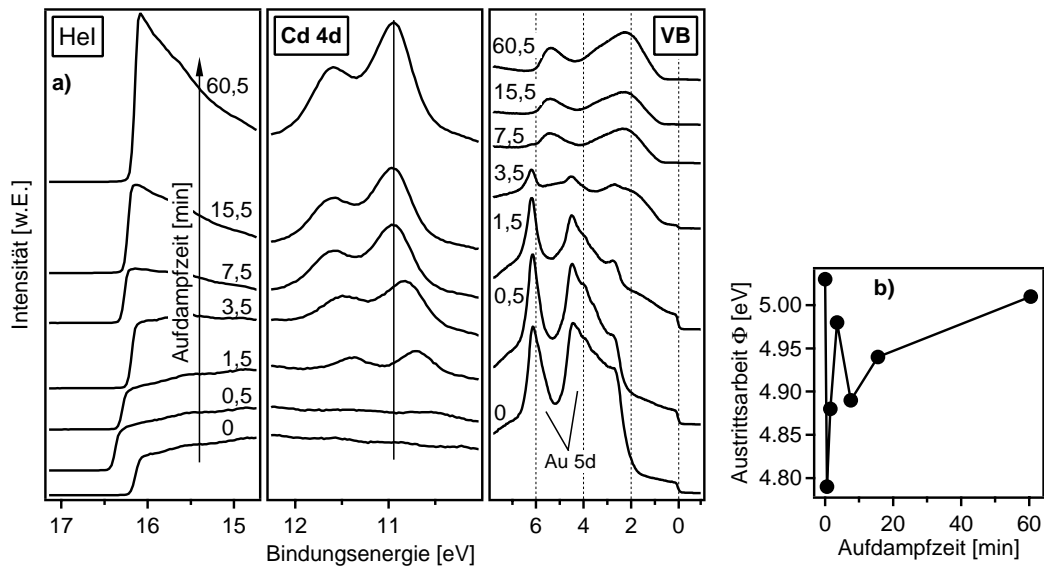


Abbildung 7.11: UP-Spektren (a) und Austrittsarfsänderung (b) im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein Au-Substrat. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die *Cd 4d*-Niveaus sowie der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

Da das Wachstum des CdTe auf der sich zunächst bildenden AuTe_2 -Schicht stattfindet, sind die elektronischen Eigenschaften dieser Zwischenschicht bei der Beurteilung der Kontakteigenschaften zu berücksichtigen. Wichtige Erkenntnisse diesbezüglich können den ebenfalls aufgenommen UP-Spektren in Abbildung 7.11(a) entnommen werden. Der Valenzbandbereich des Au-Substrats wird durch die *Au 5d*-Elektronen bestimmt. Mit zunehmender CdTe-Bedampfungsdauer bilden sich allmählich die charakteristischen CdTe-Valenzbandstrukturen aus. Der Übergang ist dabei konsistent mit den Anpassungen der *Te 3d_{5/2}*- und *Cd 3d_{5/2}*-Linien in Abbildung 7.8. Nach 7,5 min sind schließlich keine Au-Emissionen mehr detektierbar. Unter Vernachlässigung der Fermikante im Valenzbandspektrum nach einer Depositionszeit von 3,5 min lässt sich aus dem Abfall der Flanke der charakteristischen CdTe-Struktur bei ca. 2 eV auf der niederenergetischen Seite auf eine Barrierenhöhe an der Grenzfläche schließen, die ungefähr mit der für dickere Schichten übereinstimmt.

Das *Cd 4d*-Niveau zeigt ebenfalls die durch das Lösen der Cd-Atome im Au-Substrat verursachte Bindungsenergieverschiebung zu kleineren Werten. Die Diffusion des Cd in die Au-Schicht wird außerdem durch die Tatsache unterstrichen, dass nach dem ersten Aufdampfschritt die *Cd 4d*-Intensität vernachlässigbar gering ist, während die mit der weniger oberflächenempfindlichen XPS gemessene *Cd 3d_{5/2}*-Linie (siehe Abbildung 7.8) ein vergleichsweise starkes Signal aufweist.

In Abbildung 7.11(b) sind die aus der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkanten bestimmten Austrittsarbeiten als Funktion der Aufdampfzeit dargestellt. Für das Au-Substrat ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{Au}} = 5,03 \pm 0,05$ eV, was gut mit dem Literaturwert für polykristalline Au-Schichten (5,1 eV [244, 276]) übereinstimmt. Damit besteht lediglich ein geringer Unterschied zur Austrittsarbeit der dicken CdTe-Schicht nach einer Bedampfungsdauer von 60,5 min ($\Phi_{\text{CdTe}} = 5,01 \pm 0,05$ eV). Die Verringerung

der Austrittsarbeit im Verlauf der ersten Aufdampfschritte ist auf die Bildung der zuvor beschriebenen Grenzflächenphasen zurückzuführen. Trotzdem ist davon auszugehen, dass Au und AuTe₂ ähnliche Austrittsarbeiten besitzen.

Für den CdTe/Au- und den AuTe₂/CdTe-Kontakt ergeben sich nahezu identische Barrierenhöhen um $\Phi_B = 0,85 \text{ eV}$. Aufgrund der geringen Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Au und AuTe₂ lässt sich damit keine Aussage bezüglich eines möglicherweise auftretenden Fermi-level-pinnings treffen.

7.3.3 Die Grenzfläche CdTe/W

Der CdTe/W-Kontakt wurde bisher in der Literatur nicht untersucht. Dennoch ist diese Grenzfläche nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, da das Refraktärmetall W ähnliche chemische Eigenschaften wie das Mo besitzt, welches zwar als Standardmaterial für den metallischen Rückkontakt in der Photovoltaik weit verbreitet ist, jedoch im begrenzten zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden konnte. Die Raumtemperaturdeposition des W auf ein CdTe-Substrat (PVD) erfolgte unter Verwendung der Magnetron-Kathodenzerstäubung. Eine Beschreibung dieser Methode sowie der zur Abscheidung gewählten Bedingungen findet sich in Abschnitt 5.2.3.

Die im Verlauf der W-Deposition aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Bereits nach dem ersten Sputterschritt von lediglich 2 s weist die $W 4f_{7/2}$ -Linie eine relativ hohe Intensität auf, woraus auf eine Sputterraten von einigen nm/min geschlossen werden kann. Durch die W-Abscheidung verschieben die $Te 3d_{5/2}$ -Emissionen zu größeren Bindungsenergien. Gleichzeitig ist eine Linienverbreiterung ersichtlich. Die Ursache hierfür ist das Vorliegen einer zweiten Te-Komponente, die der CdTe-Emission überlagert ist. Zur Identifikation dieser Komponente ist es zunächst erforderlich, die Reaktivität der CdTe/W-Grenzfläche näher zu betrachten. Aus dem W-Te-Phasendiagramm [277] geht hervor, dass WTe₂ die einzige stabile W-Te-Verbindung darstellt. Im Gegensatz zum zuvor diskutierten System Au-Te zeichnet sich diese Tellurid-Verbindung durch eine stark negative Bildungsenthalpie (siehe Tabelle 7.1) aus. Gleichzeitig ist die Entstehung einer Cd:W-Legierung aufgrund der stark positiven Lösungsenthalpie unter thermodynamischen Gesichtspunkten eher unwahrscheinlich. Demzufolge ist anzunehmen, dass die zusätzliche $Te 3d$ -Komponente von Te-Atomen in einer WTe₂-Umgebung ausgeht. Auch für das $Cd 3d_{5/2}$ -Niveau sind nach erfolgter W-Deposition zwei chemisch verschobene Emissionslinien zu erkennen. Aus den Anpassungen geht hervor, dass die höherenergetische Komponente, die vom CdTe-Substrat stammt, im Vergleich zum Ausgangszustand um 0,2 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben ist. Da die $Te 3d_{5/2}$ -Linie des CdTe die gleiche Bindungsenergieänderung erfährt, kann auf eine Bandverbiegung infolge der W-Deposition geschlossen werden. Unter Berücksichtigung der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des CdTe-Substrats ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,85 \pm 0,05 \text{ eV}$) ergibt sich somit für die Kontaktbarriere ein Wert von $\Phi_B = 1,05 \pm 0,1 \text{ eV}$.

Die Deposition von W-Atomen auf die CdTe-Oberfläche bedingt eine Zersetzung des CdTe im Grenzflächenbereich. Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen CdTe/Au-Kontakt, wo die Te- und Cd-Atome in die Au-Schicht diffundieren, bleibt im vorliegenden Fall die Reaktion allerdings auf den Grenzflächenbereich beschränkt. Das Te reagiert dort mit dem W unter Bildung einer WTe₂-Phase, während die Cd-Atome sich nicht im W lösen können und somit im Grenzflächenbereich verbleiben. Es ist daher nahe liegend die nie-

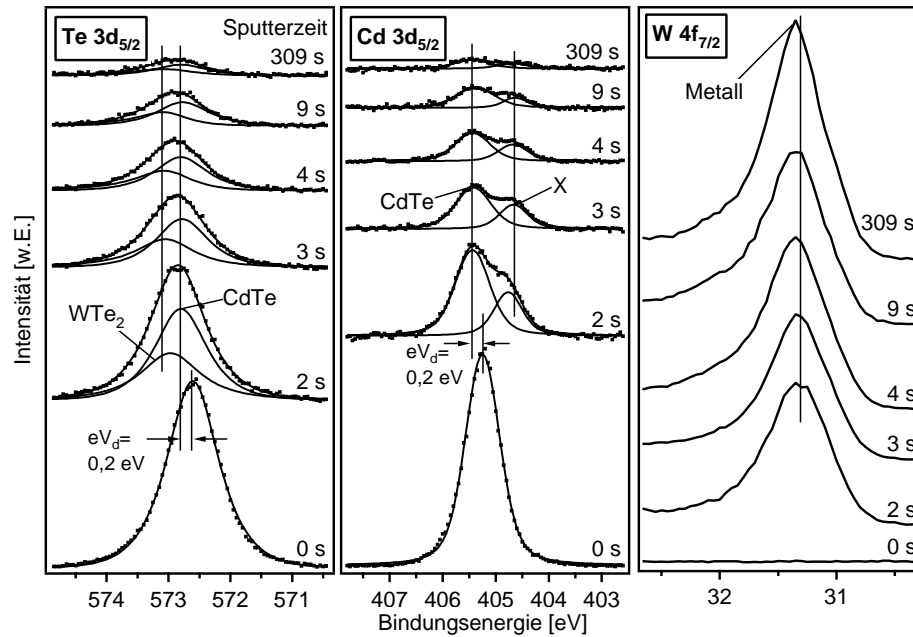


Abbildung 7.12: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen W-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD). Dargestellt sind einerseits die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe mit den resultierenden Anpassungen und andererseits die $\text{W } 4f_{7/2}$ -Linien der aufgedampften W-Schicht.

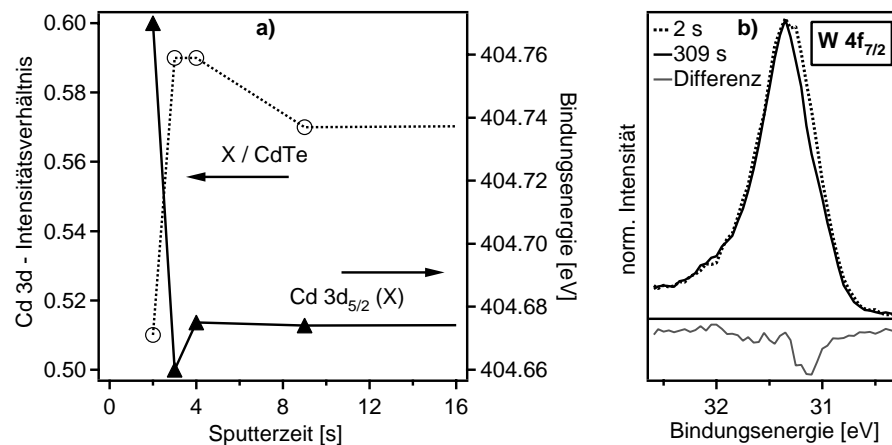


Abbildung 7.13: Ergebnisse der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Anpassungen (a) sowie ein exemplarisches $\text{W } 4f_{7/2}$ -Differenzspektrum (b) für die CdTe/W-Grenzfläche. In Abbildung (a) sind sowohl das Intensitätsverhältnis der beiden $\text{Cd } 3d$ -Komponenten (Ordinate links) als auch die Bindungsenergie der niederenergetischen Komponente X (Ordinate rechts) in Abhängigkeit der Depositionszeit illustriert. Abbildung (b) zeigt ein Differenzspektrum bestehend aus den $\text{W } 4f_{7/2}$ -Linien nach einer Beschichtungsdauer von 2 bzw. 309 s.

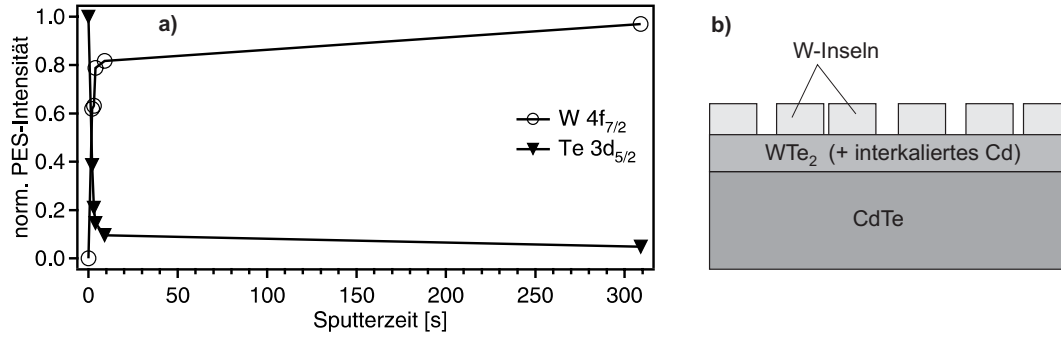


Abbildung 7.14: Verlauf der normierten PES-Intensitäten bei der schrittweisen W-Abscheidung auf CdTe (a) sowie der aus der Auswertung abgeleitete Schichtaufbau (b).

derenergetische $Cd 3d_{5/2}$ -Komponente X auf elementares Cd zurückzuführen. Aus dem Bindungsenergieverlauf dieser Emission in Abbildung 7.13(a) geht jedoch hervor, dass die Bindungsenergien deutlich kleiner als der in Abschnitt 7.3.1 ermittelte Wert für elementares Cd ($E_{Cd 3d(5/2)}(Cd^0) = 405,07 \pm 0,05$ eV) sind. Da offensichtlich weder Cd^0 noch eine Cd:W-Legierung in Frage kommen, erscheint eine Einlagerung (Interkalation) des Cd ins WTe_2 als Ursache für die zusätzliche $Cd 3d_{5/2}$ -Komponente X am wahrscheinlichsten. Eine allgemeine Beschreibung der Interkalation und deren Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften erfolgt in Abschnitt 9.1. Allerdings könnte auch die Bildung einer intermetallischen Verbindung (Cd_xW_y) an der Grenzfläche als Erklärung dienen. Unglücklicherweise ist weder das binäre Cd-W-Phasendiagramm in der Literatur verfügbar noch finden sich Informationen bezüglich möglicher Cd-W-Verbindungen.

Die in Abbildung 7.13(a) als Funktion der Sputterzeit aufgetragene $Cd 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie der niederenergetischen Komponente X verringert sich nach dem ersten Depositionsschritt (2 s) um ca. 0,1 eV. Gleichzeitig verdeutlicht das ebenso in Abbildung 7.13(a) gezeigte Intensitätsverhältnis der beiden $Cd 3d$ -Komponenten eine Zunahme des Anteils der niederenergetischen Komponente X , was darauf schließen lässt, dass die Grenzflächenreaktion nach 2 s noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Ab einer Depositionszeit von 3 s verharren dann sowohl das Intensitätsverhältnis als auch die $Cd 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie der Komponente X auf einem nahezu konstanten Niveau, die Grenzflächenbildung ist offensichtlich beendet. Durch diese Schlussfolgerung lässt sich auch der $Te 3d_{5/2}$ -Bindungsenergieverlauf der WTe_2 -Phase (siehe Abbildung 7.12) erklären. Während nach 2 s infolge von Stöchiometrieabweichungen zunächst eine niedrigere Bindungsenergie festzustellen ist, ergibt sich für die anschließenden Depositionsschritte ein gleichbleibender Wert.

Das Differenzspektrum in Abbildung 7.13(b) lässt eine geringfügige Verringerung der $W 4f_{7/2}$ -Halbwertsbreite nach dem letzten Depositionsschritt erkennen. Zunächst setzt sich die $W 4f_{7/2}$ -Emission aus der Überlagerung der WTe_2 - sowie der elementaren W-Komponente zusammen. Offensichtlich ist die $W 4f_{7/2}$ -Bindungsenergie des WTe_2 im Vergleich zu der des W^0 ($E_{W 4f(7/2)}(W^0) = 31,35 \pm 0,05$ eV) um etwa 0,05–0,1 eV zu niedrigeren Werten verschoben. Allerdings existieren in der Literatur keine Referenzspektren für WTe_2 . Aufgrund der geringen $Te 3d_{5/2}$ -Intensität ist anzunehmen, dass das $W 4f_{7/2}$ -Signal nach dem letzten Depositionsschritt überwiegend von metallischem W ausgeht.

Aus den normierten Intensitätsverläufen in Abbildung 7.14(a) geht hervor, dass die ersten Sputterschritte einen sprunghaften Anstieg der $W 4f_{7/2}$ -Intensität und eine entsprechende Abnahme des $Te 3d_{5/2}$ -Signals bedingen. Ab einer Sputterzeit von 4 s ist nur noch eine geringe Änderung der Intensitäten festzustellen. Demzufolge lässt sich die Grenzflächenbildung in zwei Wachstumsphasen unterteilen: Zunächst reagieren die W-Atome mit dem CdTe-Substrat. Das Reaktionsprodukt WTe_2 mit dem vermutlich interkalierten Cd bildet eine geschlossene Schicht auf dem CdTe. Mit zunehmender Dicke wirkt diese Schicht dann mehr und mehr als Diffusionsbarriere, was eine Verminderung der Grenzflächenreaktivität zur Folge hat. Das W wächst nun in metallischer Form auf, wobei dies nicht schicht-, sondern inselförmig geschieht. Der resultierende Schichtaufbau ist modellhaft in Abbildung 7.14(b) illustriert.

Die Prozesse an der CdTe/W-Grenzfläche unterscheiden sich somit deutlich von denen des CdTe/Au-Kontaktes, ebenso die resultierende Barrierenhöhe. Unter Betrachtung des Literaturwertes für die Austrittsarbeit von polykristallinem metallischen W ($\Phi = 4,55\text{--}4,60\text{ eV}$ [244, 276]) erscheint die größere Barriere an der CdTe/W-Grenzfläche grundsätzlich nicht verwunderlich. Es ist jedoch zu beachten, dass die Kontaktbildung entscheidend von den komplexen chemischen Reaktionen und den damit einhergehenden Grenzflächenphasen, welche sich in ihren Eigenschaften häufig deutlich von denen des eigentlichen Kontaktmaterials unterscheiden, beeinflusst werden kann.

7.3.4 Die Grenzfläche CdTe/V

Wie der CdTe/W-Kontakt wurde auch die CdTe/V-Grenzfläche bisher nicht in der Literatur dokumentiert. Dies ist vermutlich auf die kleine Austrittsarbeit polykristalliner V-Schichten ($\Phi = 4,3\text{ eV}$ [244, 276]) zurückzuführen, die nach dem Schottky-Modell eine großen Barriere für den Löchertransport an der CdTe/V-Grenzfläche erwarten lässt. Da jedoch die Grenzflächenbildung aufgrund der auftretenden chemischen Reaktionen meist wesentlich komplexer ist, erscheint auch die Untersuchung dieser Materialkombination sinnvoll. Die Abscheidung des V erfolgte mittels einer Drahtquelle (Beschreibung siehe Abschnitt 5.2.3) auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur.

Die im Verlauf der schrittweisen V-Deposition aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 7.15 gezeigt. Die $Te 3d_{5/2}$ - und die $Cd 3d_{5/2}$ -Linien des Substrats erfahren durch die V-Abscheidung eine parallele Verschiebung um $0,2\text{ eV}$ zu größeren Bindungsenergien als Folge einer Bandverbiegung. Für den CdTe/V-Kontakt ergibt sich damit eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 1,07 \pm 0,1\text{ eV}$. Im Gegensatz zum Au oder W bedingt die V-Deposition keine zusätzliche $Cd 3d$ -Komponente mit deutlich geringerer Bindungsenergie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bildung einer Cd:V-Legierung wegen der positiven Lösungsenthalpie (siehe Tabelle 7.1) sehr unwahrscheinlich ist, ebenso sind im binären Cd-V-Phasendiagramm [277] keine intermetallischen Verbindungen ersichtlich. Die Reaktivität der Grenzfläche wird daher im wesentlichen nur durch die Entstehung einer V-Te-Verbindung bestimmt. Anhand des $Te 3d_{5/2}$ -Differenzspektrums in Abbildung 7.16, bestehend aus den Emissionen nach dem ersten und dem vorletzten Aufdampfschritt, lässt sich vermuten, dass die V-Te-Phase eine zusätzliche Komponente hervorruft, welche sich in den Spektren als höherenergetische Schulter äußert. Die niedrige Intensität dieser Komponente weist auf eine geringe Reaktivität der Grenzfläche hin. Das bei der CdTe-Zersetzung zwangsläufig freiwerdende Cd scheint im Unterschied zum zuvor diskutierten CdTe/W-Kontakt nicht in die gebildete V-Te-Verbindung zu interkalieren, sondern in

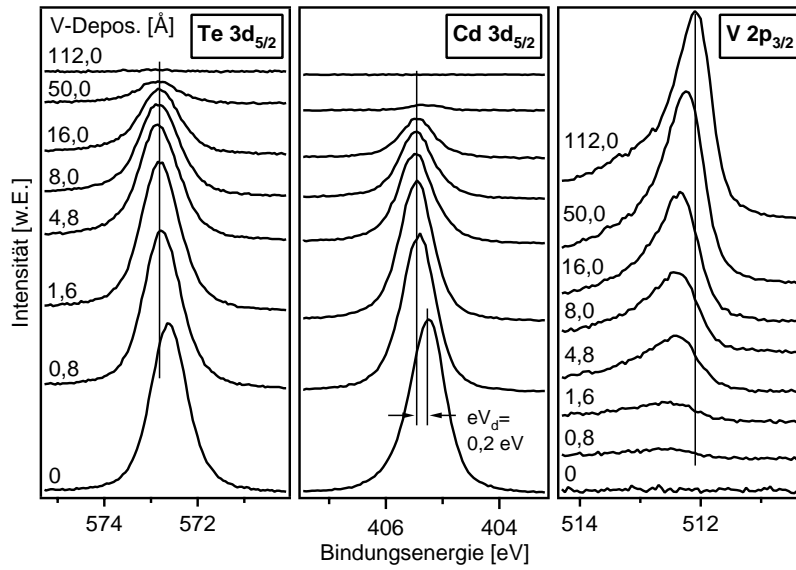


Abbildung 7.15: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD). Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $V\ 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht.

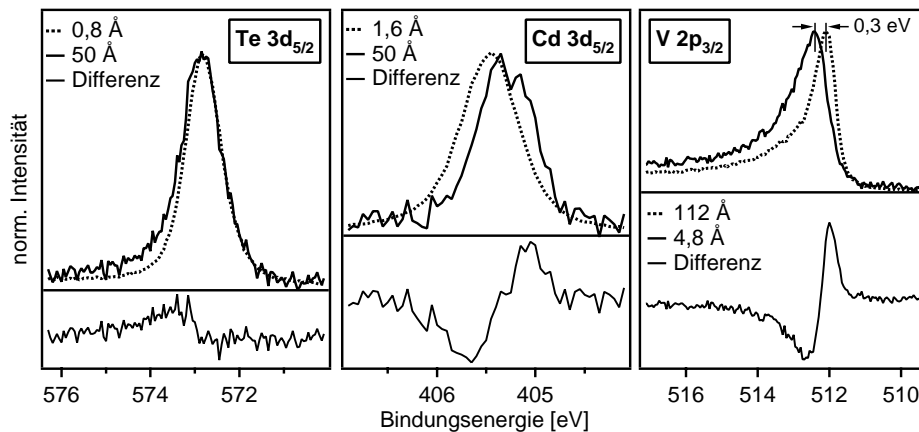


Abbildung 7.16: $Te\ 3d_{5/2}$ -, $Cd\ 3d_{5/2}$ und $V\ 2p_{3/2}$ -Differenzspektren bei der schrittweisen V-Abscheidung auf CdTe.

elementarer Form an der Grenzfläche vorzuliegen. Aus diesem Grund ist das nach einer nominellen V-Bedeckung von 50 Å aufgenommene $Cd\ 3d_{5/2}$ -Spektrum verglichen mit dem nach 1,6 Å zu kleineren Bindungsenergien verschoben (siehe Abbildung 7.16). Ohne die Bandverbiegung im CdTe wären die beiden Cd-Komponenten wegen des geringen Bindungsenergieunterschiedes nur schwer in den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Spektren aufzulösen.

Die größeren Bindungsenergien der $V\ 2p_{3/2}$ -Linien während der ersten Aufdampfschritte können entweder durch den Cluster-Size-Effekt oder die Bildung einer V-Te-Verbindung verursacht werden. Das $V\ 2p_{3/2}$ -Differenzspektrum in Abbildung 7.16, welches sich aus den $V\ 2p_{3/2}$ -Emissionen nach einer nominellen V-Bedeckung von 4,8 und 112 Å zusammensetzt, lässt in diesem Zusammenhang eine maximale energetische Verschiebung von

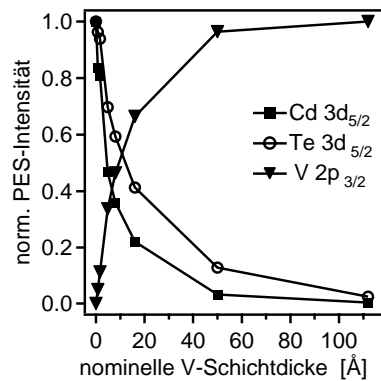


Abbildung 7.17: Verlauf der normierten PES-Intensitäten bei der schrittweisen V-Abscheidung auf CdTe (PVD).

0,3 eV und zudem eine signifikant größere Halbwertsbreite nach dem ersten Aufdampfschritt erkennen.

Anhand der Intensitätsverläufe in Abbildung 7.17 kann auf schichtförmiges Wachstum der infolge der V-Deposition an der Oberfläche aufwachsenden Schicht geschlossen werden. Dies widerspricht dem Auftreten des Cluster-Size-Effekts. Die stärkere Abschwächung der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Intensität ist nicht mit den verschiedenen Oberflächenempfindlichkeiten der beiden Substratniveaus zu erklären. Zum einen sind die kinetischen Energien bzw. mittleren freien Weglängen beider Niveaus ohnehin nahezu identisch und zum anderen müsste das $Te\ 3d_{5/2}$ -Signal in diesem Fall stärker abfallen. Stattdessen belegen die unterschiedlichen Intensitätsverläufe, dass das bei der Zersetzung des CdTe freiwerdende Cd^0 zunehmend unter einer V-Telluridschicht „begraben“ wird.

Die ebenfalls aufgenommenen UPS-Messungen sind in Abbildung 7.18(a) dargestellt. Die $Cd\ 4d$ -Emission wird analog zu den CdTe-Rumpfniveaumissionen infolge der Bandverbiegung um 0,2 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Während das Valenzbandspektrum des Substrats die typische CdTe-Struktur aufweist, wird das der dicken V-Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt (112 Å) im Wesentlichen durch zwei Emissionen geprägt, von denen die eine beginnend am Fermi-niveau vom $V\ 3d$ -Niveau stammt. Die zweite, relativ breite Emission bei etwa 6 eV, die im Spektrum mit *O* markiert wurde, stimmt nicht mit den in diesem Energiebereich strukturlosen Referenzspektren aus der Literatur überein [278]. Zudem tritt diese Emission nicht im entsprechenden XP-Valenzbandspektrum auf, was sowohl eine Folge der abweichenden Anregungsquerschnitte als auch der verschiedenen Oberflächenempfindlichkeiten sein kann. Unter Berücksichtigung der charakteristischen Valenzbandemissionen von Sauerstoffatomen, die an einer Oberfläche adsorbiert sind [279], kann die unbekannte Struktur auf eine im Verlauf des Experiments zunehmende O-Kontamination aus dem Restgas zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch den stetigen Anstieg der $O\ 1s$ -Intensität in den XP-Spektren bestätigt.

Bereits nach einer geringen V-Deposition sind die CdTe-Strukturen vollständig verschwunden. Es ist anzunehmen, dass sich im Bereich einer nominellen Bedeckung von 4,8 bis 16,0 Å eine V-Te-Zwischenphase ausbildet, da sich diese Spektren im Vergleich zu dem nach dem letzten Aufdampfschritt, unter Vernachlässigung der durch die O-Verunreinigung hervorgerufenen Emissionen, speziell durch eine zusätzliche Struktur *B* bei etwa 3,7 eV sowie einer signifikant breiteren $V\ 3d$ -Linie (mit *A* im Spektrum gekennzeichnet) auszeichnen.

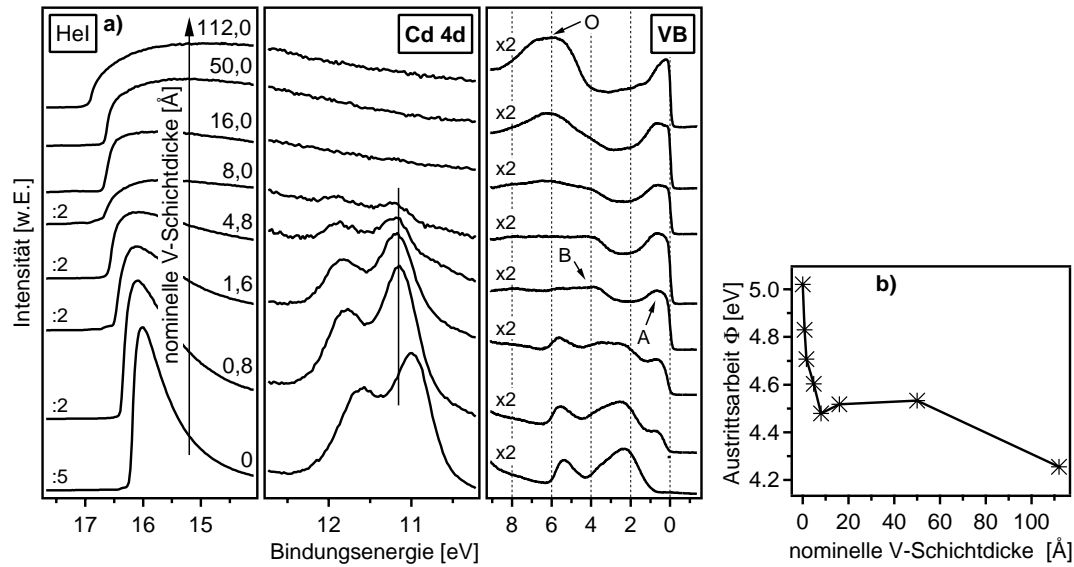


Abbildung 7.18: UP-Spektren (a) und Austrittsarfsänderung (b) im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die *Cd 4d*-Niveaus sowie der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

Diese Vermutung wird durch die Lage der Sekundärelektronenkanten und dem daraus ermittelten Verlauf der Austrittsarbeiten in Abbildung 7.18(b) bestätigt. Zunächst sinkt die Austrittsarbeit rasch auf ca. 4,5 eV ab, verharrt dann auf diesem Niveau und erreicht schließlich 4,26 eV, was dem Wert von metallischem V entspricht. Offensichtlich weist die V-Te-Zwischenphase eine Austrittsarbeit um 4,5 eV auf.

Obwohl das V ein sehr reaktives Metall darstellt und die Reaktion mit dem Te des CdTe thermodynamisch begünstigt ist, wird die Grenzflächenbildung nicht von der gleichen Reaktivität geprägt wie beim Au oder W. Als Ursache hierfür ist die Passivität des bei der CdTe-Zersetzung freiwerdenden Cd anzusehen, welches sich weder im V löst, noch mit diesem oder der Tellurid-Zwischenphase reagiert, sondern stattdessen in elementarer Form an der Grenzfläche verbleibt. Folglich sind die Reaktionen auf den unmittelbaren Kontaktbereich beschränkt. Trotz der Entstehung einer Grenzflächenphase bildet sich eine sperrende Barriere von $\Phi_B = 1,07 \pm 0,1$ eV aus. Da insbesondere das VSe_2 eine große Austrittsarbeit besitzt (siehe Abschnitt 9.1), ist dies eigentlich auch für das entsprechende Tellurid zu erwarten. Vermutlich reicht die Reaktivität der Grenzfläche aber ohnehin nicht aus, um stöchiometrisches Vanadiumtellurid zu erzeugen. Außerdem könnte das ungebundene Cd^0 Fermi-level-pinning bewirken und somit die Kontaktbildung massiv beeinflussen. Dabei ist unklar, inwiefern sich eine selbst bei Raumtemperaturbedingungen anzunehmende Eindiffusion des Cd^0 ins CdTe und die damit einhergehenden Defekte (Rekombinationszentren) sogar positiv auf den Stromtransport über die Grenzfläche auswirken kann. Zur Klärung dieser Frage sind ergänzende elektrische Messungen zwingend erforderlich.

7.3.5 Zusammenstellung und Bewertung der Ergebnisse für alle untersuchten CdTe/Metall - Kontakte

In Tabelle 7.3 findet sich eine Zusammenstellung der Ergebnisse für alle untersuchten CdTe/Metall-Kontakte. Dabei werden auch die im Anhang aufgeführten Experimente, für die keine detaillierte Diskussion der PE-Spektren erfolgt, berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die Metallabscheidung bei Raumtemperatur ausnahmslos zu chemischen Reaktionen führt, infolgedessen sich das CdTe-Substrat im Bereich der Grenzfläche zersetzt. Qualitativ lässt sich die Reaktivität durchaus mit Hilfe des in Abschnitt 7.1 vorgestellten thermodynamischen Modells unter Einbeziehung der Lösungsenthalpien abschätzen. Diesbezügliche Ausnahmen stellen die Kombinationen CdTe/Au und CdTe/W dar, für die entgegen der theoretischen Erwartungen experimentell eine weitaus höhere Reaktivität als z.B. für die CdTe/Cu- oder auch die CdTe/Ti-Grenzfläche festzustellen ist. Dies belegt die bereits diskutierten Einschränkungen des rein thermodynamischen Ansatzes. Andererseits zeigen vermeintlich reaktive Metalle wie V eine geringe Reaktivität, was in Übereinstimmung mit der Theorie auf die fehlende Interaktion des Metalls bzw. des Metall-Tellurids mit dem an der Grenzfläche freiwerdenden Cd zurückzuführen ist.

Hinsichtlich der elektronischen Kontakteigenschaften ergibt sich infolge der komplexen chemischen Vorgänge im Grenzflächenbereich kein einheitliches Bild. Das Schottky-Modell ist mit Ausnahme des CdTe/Au-Kontaktes für keines der untersuchten Systeme erfüllt. Das sich aus der Austrittsarbeitendifferenz ergebende Kontaktpotenzial wird nicht allein durch die Bandverbiegung, sondern auch durch einen zusätzlichen mehr oder weniger großen Grenzflächendipol kompensiert. Insbesondere am Beispiel des CdTe/Pt-Kontaktes wird dabei deutlich, dass die Abscheidung eines Kontaktmaterials mit großer Austrittsarbeit offensichtlich kein hinreichendes Kriterium für die Realisierung kleiner Barrieren darstellt. Die Ergebnisse der untersuchten CdTe/Metall-Kombinationen lassen vielmehr darauf schließen, dass die jeweilige Grenzflächenchemie maßgeblichen Einfluss auf die Barrierenhöhe hat. So bedingt die Abscheidung von Edelmetallen auf CdTe verglichen mit der anderer, im Prinzip reaktiverer Metalle nicht nur völlig unterschiedliche chemische Reaktionen, sondern auch signifikant niedrigere Kontaktbarrieren. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7.19 veranschaulicht. Die ermittelten Barrierenhöhen weisen im Fall der reaktiven Metalle auf ein Pinning-Niveau um $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 1,10 \pm 0,1$ eV hin, welches sehr gut mit der berechneten Aktivierungsenergie von Cd-Atomen übereinstimmt, die auf Zwischengitterplätzen ins CdTe-Gitter (Cd_i) eingebaut werden (siehe Abbildung 4.5). Dieses Ergebnis korreliert mit einer Photolumineszenz-Studie von Shaw et al. [105], in der von einem tiefen Störstellenniveau 1,10 eV oberhalb des Valenzbandmaximums berichtet wird. Dabei ist zu beachten, dass diese Untersuchungen an CdTe/Au-Kontakten durchgeführt wurden.

Am Beispiel der CdTe/V-Grenzfläche in Abbildung 7.19(a) wird deutlich, dass insbesondere für diese Art der Kontaktbildung die Eindiffusion von elementarem Cd in den CdTe-Absorber begünstigt ist, da zum einen keine Legierungsbildung mit dem Metall erfolgt und das sich bildende Metall-Tellurid zudem vermutlich als Diffusionsbarriere wirkt. Im Gegensatz dazu kann sich im Fall der Edelmetallabscheidung (siehe Abbildung 7.19(b)) das bei der CdTe-Zersetzung freiwerdende Cd leicht in der aufwachsenden Metallschicht lösen. Somit besteht eine größere Triebkraft für die Diffusion des Cd in Richtung des Metalls, wobei unter Berücksichtigung der Erkenntnisse von Shaw et al. [105] auch eine begrenzte Eindiffusion ins CdTe anzunehmen ist. Vor allem die große Barriere beim CdTe/Pt-Kontakt verdeutlicht, dass bei der Edelmetalldeposition das Fermi-niveau ebenfalls an der

Tabelle 7.3: Übersicht über die Grenzflächeneigenschaften der untersuchten CdTe/Metall-Kontakte (Werte in eV). Es fanden sowohl PVD- als auch CSS-Substrate Verwendung, die Abscheidung der Metallschichten erfolgte bei Raumtemperatur.

Metall	Austrittsarbeit Φ gemessen / [Literaturwert] ^a	Barriere Φ_B gemessen / [Literaturwert]	Kurzbeschreibung der Grenzflächenchemie
Cd	$4,19 \pm 0,05$ [4,10 - 4,22]	$1,18 \pm 0,10^b$ (PVD) $1,12 \pm 0,10$ (CSS)	keine Reaktionen
Au	$5,03 \pm 0,05$ [5,10]	$0,86 \pm 0,10^b$ [0,80 (110) ^c]	Deposition bewirkt heftige Reaktionen: Cd:Au-Legierungsbildung im Grenzflächenbereich, Au-Segregation an der Oberfläche, starke Materialdurchmischung
Cu	$4,68 \pm 0,05$ [4,65]	$0,95 \pm 0,10^d$ (PVD) $0,88 \pm 0,10^d$ (CSS) [0,90 (110) ^c]	Grenzfläche wenig reaktiv: Cd:Cu-Legierungsbildung, Entstehung einer Cu-Te-Verbindung, geringe Materialdurchmischung
Pt	- [5,60-5,65]	$1,03 \pm 0,10^d$ [0,95 (110) ^c]	Deposition bewirkt Grenzflächenreaktionen: Cd:Pt-Legierungsbildung, Pt segregiert an der Oberfläche, starke Materialdurchmischung
Ti	- [4,33]	$1,15 \pm 0,10^d$	Grenzfläche beschränkt reaktiv: Bildung einer Ti-Te-Verbindung, Freisetzung elementaren Cd an der Grenzfläche, geringe Materialdurchmischung
V	$4,26 \pm 0,05$ [4,30]	$1,07 \pm 0,10^b$	Grenzfläche wenig reaktiv: Bildung einer V-Te-Verbindung, Freisetzung elementaren Cd an der Grenzfläche, geringe Materialdurchmischung
W	- [4,55-4,60]	$1,05 \pm 0,10^b$	Deposition bewirkt heftige Reaktionen: Bildung einer Grenzflächenschicht bestehend aus WTe ₂ und interkaliertem Cd, anschließend W-Inselwachstum, geringe Materialdurchmischung
Sb	$4,54 \pm 0,05$ [4,55]	$0,97 \pm 0,10^d$	Grenzfläche wenig reaktiv: Bildung von Sb ₂ Te ₃ im Kontaktbereich, Freisetzung elementaren Cd, geringe Materialdurchmischung

^{a)} Referenzen [244, 264, 276]

^{b)} Spektren in Abschnitt 7.3

^{c)} Referenzen [103, 104]

^{d)} Spektren im Anhang (Abschnitt 11.1)

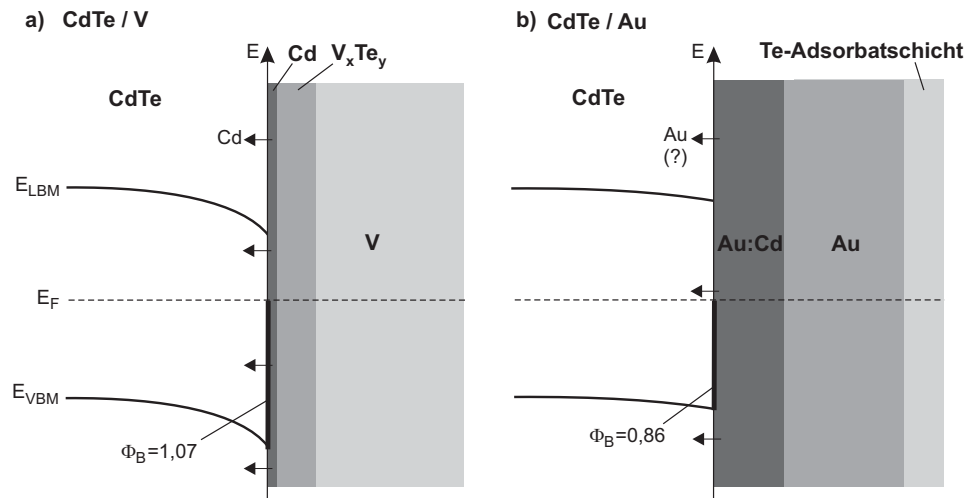


Abbildung 7.19: Grenzflächenchemie und Kontaktbarrieren bei unterschiedlichen CdTe/Metall-Kombinationen. Die Teilbilder (a) und (b) veranschaulichen jeweils die Grenzflächenbildung bei einem CdTe/V- bzw. CdTe/Au-Kontakt.

Grenzfläche gepinnt ist. Über die Ursache hierfür kann an dieser Stelle lediglich spekuliert werden. So ist davon auszugehen, dass die Metallabscheidung zur vollständigen Zersetzung des CdTe im unmittelbaren Kontaktbereich führt, während im darunter liegenden Bereich eine Vielzahl von Defekten (u.a. Cd_i) entsteht, welche gemäß den Erwartungen nach dem Defekt-Modell (siehe Abschnitt 2.2.3) Fermi-level-pinning bewirken. Die abweichenden Barrierenhöhen für die verschiedenen Edelmetalle deuten gleichzeitig die Grenzen des Defekt-Modells an. Dieses berücksichtigt nur intrinsische Defekte und vernachlässigt beispielsweise gänzlich die Auswirkungen von Metallatomen infolge zwangsläufig stattfindender Interdiffusionsprozesse. So könnten die Metallatome eine teilweise Kompensation der Defekte und somit eine Abschwächung des strikten Fermi-level-pinnings bewirken. Aufgrund der stets zu beobachtenden Grenzflächenreaktionen erscheint die Verwendung des MIGS-Modells nur bedingt möglich, obwohl sich die Zwischenphasen oftmals durch metallische Leitfähigkeit auszeichnen.

Am Beispiel polykristalliner CdTe-Schichten wurde gezeigt, dass die Kontakteigenschaften maßgeblich von der Grenzflächenchemie bzw. dem damit einhergehenden Fermi-level-pinning bestimmt werden. Infolgedessen ergeben sich für alle untersuchten CdTe/Metall-Kombinationen, unabhängig von der jeweiligen Austrittsarbeit des Metalls, große Barrieren für den Löchertransport. Dabei scheint die Beschaffenheit des CdTe-Substrats keinen wesentlichen Einfluss auf die Kontakteigenschaften zu haben. So verdeutlicht die CdTe/Cu-Grenzflächenbildung, die sowohl unter Verwendung von PVD- als auch von CSS-Substraten untersucht wurde, keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität sowie der resultierenden Kontaktbarrieren. Auch für die Cd-Abscheidung auf unterschiedliche CdTe-Schichten konnten nahezu identische Barrierenhöhen bestimmt werden. Im Rahmen zukünftig durchzuführender elektrischer Messungen ist es von Interesse zu prüfen, inwiefern das in den Absorber diffundierende Cd den Stromtransport beeinflusst. Gleichzeitig könnte auch die Zellstabilität durch das Cd in negativer Weise beeinträchtigt werden. Möglicherweise bietet die zumeist vor der Metallabscheidung an der CdTe-Oberfläche erzeugte Te-Anreicherung den großen Vorteil, die Cd-Eindiffusion infolge der Reaktion zu CdTe zu verhindern. Trotz der sich für alle CdTe/Metall-Kombinationen

ergebenden großen Barrierenhöhen konnten unter Verwendung von Cu/Au-Schichten, deren Abscheidung durch thermisches Verdampfen direkt (ohne zusätzlichen Ätzschritt!) auf den CdTe-Absorber erfolgte, Wirkungsgrade um 10 % erzielt werden [73, 148–150]. Offensichtlich wird der Ladungstransport in diesem Fall nicht durch die thermionische Emission über die Barriere, sondern einen anderen Transportmechanismus bestimmt. Denkbar ist in diesem Zusammenhang eine erhöhte Dotierung und somit die Entstehung eines Tunnelkontaktes als Folge der Eindiffusion von Cu- bzw. Au-Atomen. Jedoch ist fraglich, ob dabei wegen des beim CdTe in Regel auftretenden Kompensationseffektes (siehe Abschnitt 4.2.2) die für den Tunnelprozess erforderlichen effektiven Dotierkonzentrationen $\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [38] erreichbar sind. Es zeigt sich also, dass die Defektchemie im Grenzflächenbereich großen Einfluss auf den Stromtransport hat. Daher ist deren Aufklärung für das Verständnis der Funktionsweise von CdTe/Metall-Kontakten unabdingbar.

7.4 Abscheidung ausgesuchter Metalle bei hoher Substrattemperatur

In Abschnitt 7.3 wurde gezeigt, dass die Deposition reaktiver Übergangsmetalle wie V auf CdTe selbst bei Raumtemperaturbedingungen zur Bildung von stabilen Telluriden an der Grenzfläche führt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass sich die CdTe-Oberfläche generell durch ein ausgeprägtes Fermi-level-pinning auszeichnet und die Variationen bei den Barrierenhöhen infolgedessen nicht auf die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Metalle, sondern auf die jeweilige Grenzflächenchemie zurückzuführen sind. Daher kann auch durch die zielgerichtete Präparation von Tellurid-Zwischenschichten, die mitunter große Austrittsarbeiten besitzen können (siehe Abschnitt 9.1), keine Ohm'sche Kontaktierung erwartet werden. Trotzdem ist es von Interesse, den Einfluss der hohen Substrattemperaturen auf die resultierende Barrierenhöhe sowie die Grenzflächenreaktivität zu untersuchen. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse am Beispiel der Schichtsysteme CdTe/VTe₂ und Ta/TaTe₂/CdTe vorgestellt und diskutiert werden.

7.4.1 Der CdTe/VTe₂-Kontakt

Die V-Abscheidung auf CdTe führt zur Bildung von Vanadiumtelluriden im Kontaktbereich. Durch die Abscheidung bei hohen Temperaturen lässt sich einerseits die Grenzflächenreaktivität erhöhen und andererseits der Einfluss des bei der Zersetzungsreaktion zwangsläufig freiwerdenden Cd auf die Kontaktbildung minimieren, indem genügend thermische Energie zur Verfügung gestellt, um dessen Sublimation zu ermöglichen. Die folgenden Aufdampfexperimente wurden bei Substrattemperaturen von 200 und 400°C durchgeführt. Während Letzteres nachfolgend im Detail beschrieben werden soll, wird auf das „200°C-Experiment“ nicht näher eingegangen. Die daraus resultierenden Erkenntnisse finden jedoch im Rahmen der abschließenden Beurteilung des CdTe/VTe₂-Kontaktes Berücksichtigung. Zudem sind die zugehörigen PE-Spektren im Anhang (siehe Abschnitt 11.2) dargestellt.

Abbildung 7.20 zeigt die im Verlauf der sukzessiven V-Deposition auf eine CdTe-Probe (PVD) bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ aufgenommenen XP-Spektren. Vor der eigentlichen Schichtabscheidung wurde das bei Raumtemperatur präparierte CdTe-Substrat einem Tempersschritt ($T_S = 450^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$) unterzogen, infolgedessen sich die Substratmissionen um 0,21 eV

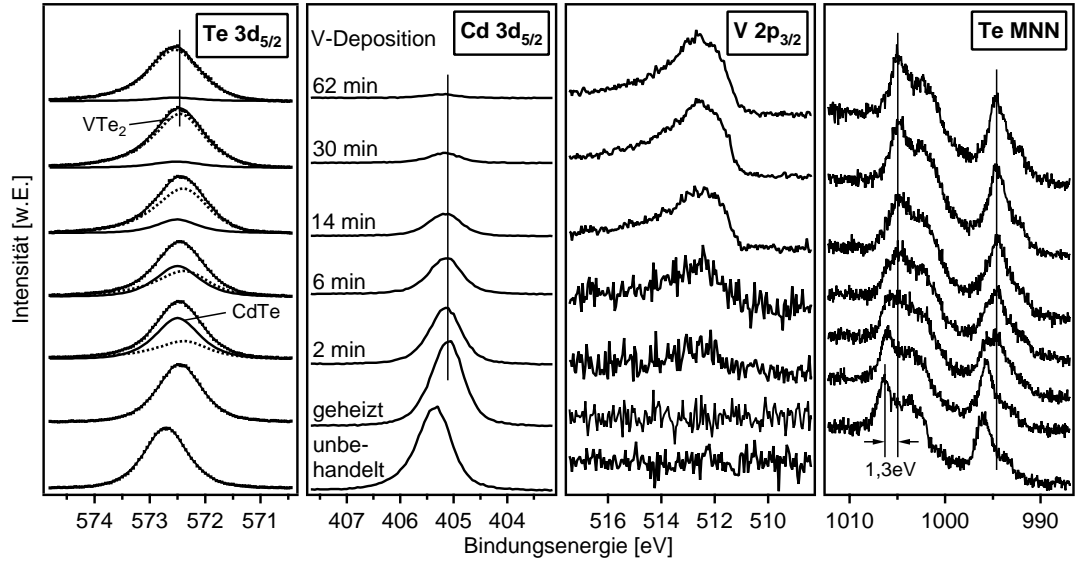


Abbildung 7.20: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = 400^\circ\text{C}$. Dargestellt sind einerseits die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -, die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien sowie die Te MNN -Auger-Emission des CdTe und andererseits die $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht. Für die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emissionen sind zudem die resultierenden Anpassungen eingezeichnet.

zu kleineren Bindungsenergien verschieben. Diese Verschiebung, die bereits zuvor für getemperte PVD-Schichten beobachtet wurde (siehe Tabelle 7.2), deutet auf eine Änderung der Dotierung hin. So weist das CdTe nach dem Heizschritt einen Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau von $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,73 \pm 0,05 \text{ eV}$ auf. Die geringfügige Rückverschiebung ($0,04 \text{ eV}$) der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emission nach dem ersten Aufdampfschritt ist auf eine Bandverbiegung zurückzuführen. Somit ergibt sich für die Barrierenhöhe am Kontakt zum CdTe ein Wert von $\Phi_B = 0,77 \pm 0,1 \text{ eV}$.

Im Gegensatz zu den $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emissionen erfahren die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien mit zunehmender Bedampfungsdauer eine kontinuierliche Intensitätsabschwächung. Dies belegt, dass das Substrat von einer Schicht bedeckt wird, deren stetig ansteigende Dicke nach dem letzten Depositionsschritt mindestens 5 nm beträgt. Die Reaktion des V mit dem Te bedingt die Zersetzung des CdTe im Oberflächenbereich. Das gleichzeitig freigesetzte elementare Cd kann infolge der hohen Temperaturen von der Oberfläche abdampfen. Durch die quantitative Analyse der XP-Spektren lässt sich die Stöchiometrie der aufwachsenden V-Telluridschicht abschätzen. So ergibt sich aus den $\text{Te } 3d_{5/2}(\text{VTe}_2)$ - und $\text{V } 2p_{3/2}$ -Intensitäten nach dem letzten Aufdampfschritt unter Berücksichtigung der jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren gemäß Gleichung 5.12 ein Te/V-Verhältnis von 2,3, was auf eine Verbindung der Form VTe_2 schließen lässt. Die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emissionen der CdTe- und der VTe_2 -Komponente weisen nur einen geringen Bindungsenergieunterschied auf, was die Auswertung der Daten erheblich erschwert. Trotzdem ist es möglich, beide Komponenten unter Berücksichtigung der elektronischen Eigenschaften des CdTe, welche sich aus den $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien ableiten lassen, sowie des $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Linienprofils der unbedampften CdTe-Probe durch Anpassung zu extrahieren. Für die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie des Vanadiumtellurids konnte ein Wert von $\approx 572,45 \text{ eV}$ bestimmt werden. Geringfügige Stöchiometrieabweichungen bewirken mit steigender V-Bedeckung eine Bindungsenergieverschiebung von $0,15 \text{ eV}$ zu größeren Werten. Detailliertere Ausführungen bezüglich der Identifikation

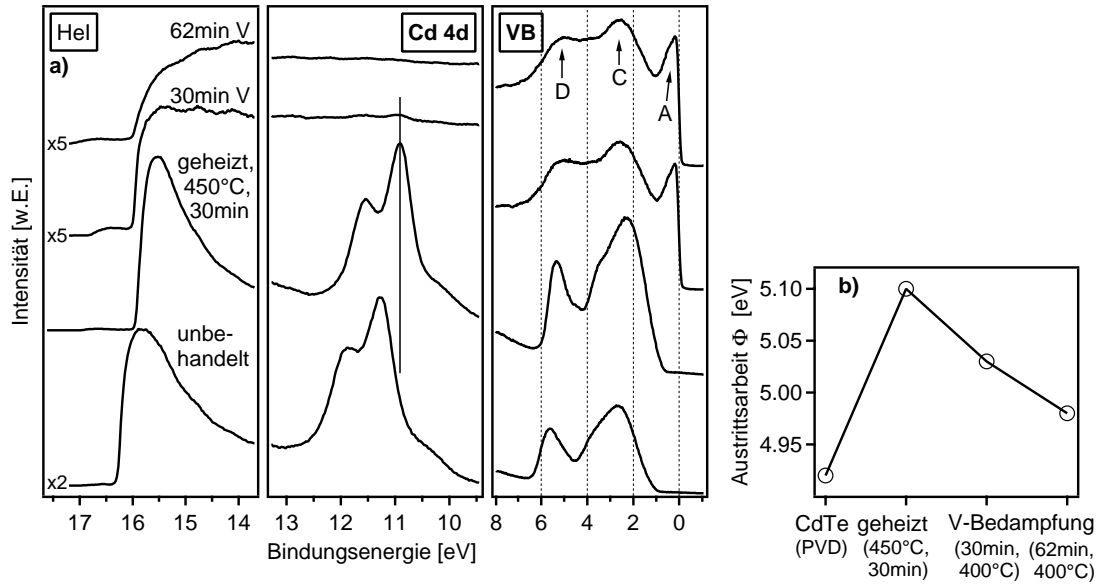


Abbildung 7.21: UP-Spektren (a) und Austrittsarfsänderung (b) im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei $T_S = 400^\circ\text{C}$. Der Schichtabscheidung wurde zunächst ein Tempersschritt vorgelagert. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkannten, die $Cd\ 4d$ -Niveaus sowie der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

unterschiedlicher Vanadiumtelluride anhand von PE-Spektren sowie eine Bestätigung der zuvor getroffenen Zuordnung finden sich in Abschnitt 8.2.1. Die $Te\ MNN$ -Auger-Linien verändern sich ebenfalls während des Aufdampfens. Zwar sind keine signifikanten Abweichungen hinsichtlich der Feinstruktur erkennbar, jedoch zeigt sich bei genauer Betrachtung der intensivsten Augerübergänge für das VTe_2 (nach dem letztem Aufdampfschritt) eine Verschiebung um $1,3\text{ eV}$ zu kleineren Bindungsenergien. Die breite Linienform der $V\ 2p_{3/2}$ -Linien, die charakteristisch für VTe_2 ist (siehe Abbildung 8.7), belegt, dass kein elementares V im Kontaktbereich vorliegt.

In Abbildung 7.21(a) sind die entsprechenden UP-Spektren dargestellt. Die Bindungsenergieverschiebung des $Cd\ 4d$ -Niveaus sowie der Valenzbandstrukturen zu kleineren Werten nach dem Tempersschritt bestätigen die zuvor diskutierte Dotierungsänderung im CdTe. Nach einer Bedampfungsdauer von 30 min ist das $Cd\ 4d$ -Signal nahezu vollständig verschwunden, woraus sich hinsichtlich der Dicke der das Substrat bedeckenden Schicht ein Wert um 3 nm abschätzen lässt. Anhand der Erkenntnisse aus Abschnitt 8.2.1 lassen sich die charakteristischen Strukturen A, C und D im zugehörigen Valenzbandspektrum dem Tellurid VTe_2 zuordnen. Dieses stellt offenbar unter den gewählten Abscheidebedingungen die stabilste V-Verbindung dar, da selbst nach längerer V-Depositionszeit (62 min) im Valenzbandspektrum keine signifikanten Änderungen ersichtlich sind, welche auf eine anderes Vanadiumtellurid schließen ließen. Anstelle einer Phasenumwandlung führt das erhöhte V-Angebot folglich zu einer größeren VTe_2 -Schichtdicke. Dies belegt auch die weitere Abnahme des Cd-Signals in den PE-Spektren. Die Fermikante unterstreicht die metallische Leitfähigkeit der sich bildenden VTe_2 -Schicht.

Die in Abbildung 7.21(b) nach dem Tempersschritt festzustellende Zunahme der Austrittsarbeit um $0,18\text{ eV}$ auf $\Phi = 5,10 \pm 0,05\text{ eV}$ ist auf die Verschiebung des Fermi-niveaus in der

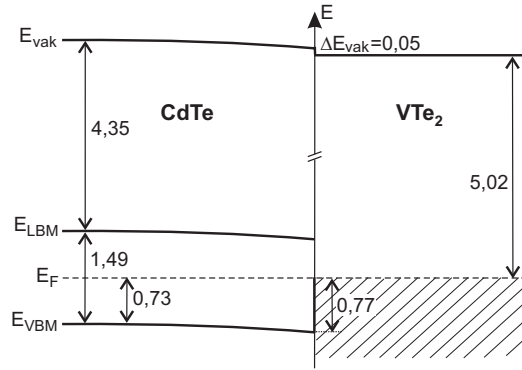


Abbildung 7.22: Resultierendes Bandenergiediagramm für den CdTe/VTe₂-Kontakt. Die Grenzfläche wurde durch die V-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ präpariert.

Bandlücke des CdTe in Richtung des Valenzbandmaximums zurückzuführen. Im Vergleich zu den in Abschnitt 8.2.1 diskutierten Ergebnissen besitzt das VTe₂ im vorliegenden Fall mit $\Phi \approx 5,0\text{ eV}$ eine etwas größere Austrittsarbeit. Ursächlich hierfür sind vermutlich die Stöchiometrieabweichungen, welche auch die $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergieverschiebungen der VTe₂-Komponente verursachen.

Es konnte gezeigt werden, dass die V-Abscheidung auf ein 400°C heißes CdTe-Substrat eine sehr reaktive Grenzfläche zu Folge hat, an der das gesamte aufgebraute V zur gewünschten VTe₂-Verbindung umgesetzt wurde. Zwar bewirkt die Deposition bei einer Substrattemperatur von 200°C ebenfalls eine erhöhte Reaktivität, allerdings verdeutlichen die zugehörigen PE-Spektren (siehe Abschnitt 11.2) eine deutlich geringere Dicke der sich bildenden VTe₂-Schicht. Während sich im Fall der V-Deposition unter Raumtemperaturbedingungen mit $\Phi_B = 1,07 \pm 0,1\text{ eV}$ (siehe Abschnitt 7.3.4) eine relativ große Barriere für den Transport der Löcher am Rückkontakt ausbildet, ergeben sich bei 200 und 400°C mit $\Phi_B = 0,96$ bzw. $0,77 \pm 0,1\text{ eV}$ signifikant kleinere Barrierenhöhen. Das resultierende Bandenergiediagramm für den durch die „ 400°C -Abscheidung“ präparierten CdTe/VTe₂-Kontakt ist in Abbildung 7.22 gezeigt. Der kleine Grenzflächendipol von $\Delta E_{vak} = 0,05 \pm 0,1\text{ eV}$ erlaubt eine Beschreibung der Bandanpassung nach dem Schottky-Modell. Dies gilt nicht für das „ 200°C -Experiment“, wo ein Grenzflächendipol von $\Delta E_{vak} = 0,14 \pm 0,1\text{ eV}$ festzustellen ist. Vermutlich ist das Schottky-Verhalten und die daraus resultierende kleinere Barriere beim „ 400°C -Experiment“ darauf zurückzuführen, dass hier für das elementare Cd instantan die Möglichkeit besteht zu sublimieren.

Die zuvor beschriebene Temperaturabhängigkeit der Kontaktbarriere lässt auf einen systematischen Zusammenhang zwischen dem im Grenzflächenbereich vorliegenden elementaren Cd und der resultierenden Barrierenhöhe schließen. In Abschnitt 7.3 wurde darauf hingewiesen, dass sich für die Abscheidung reaktiver Metalle auf CdTe ein Pinning-Niveau um $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 1,10\text{ eV}$ ergibt, welches offensichtlich auf das interstiell gelöste Cd (Cd_i) zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu sind bei den CdTe/Edelmetall-Kontakten infolge einer anders gelagerten Grenzflächenbildung, bei der die Entstehung von Cd_i weitgehend unterdrückt ist, tendenziell kleinere Barrierenhöhen festzustellen. Unter Betrachtung dieser Erkenntnis lässt sich verstehen, weshalb die V-Deposition bei hohen Temperaturen mit einer Verringerung der Barrierenhöhe verbunden ist, da hier

Tabelle 7.4: Abhängigkeit der resultierenden Barrierenhöhe von der Art der Grenzflächenbildung bzw. den Präparationsbedingungen.

Kontakt	Substrattemperatur	Barrierenhöhe Φ_B [eV]	vermutete Cd_i -Konzentration
CdTe / Au	RT	$0,86 \pm 0,10$	gering
CdTe / V	RT	$1,07 \pm 0,10$	sehr hoch
CdTe / V	200°C	$0,96 \pm 0,10$	hoch
CdTe / V	400°C	$0,77 \pm 0,10$	gering

ebenfalls die Cd_i -Entstehung vermieden wird. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Werte findet sich in Tabelle 7.4. Jedoch bleibt noch zu klären was die Barrierenhöhe bestimmt, wenn nur wenig Cd_i an der Grenzfläche vorliegt. Zwar zeichnet sich der bei 400°C präparierte CdTe/VTe₂-Kontakt durch einen sehr kleinen Grenzflächendipol und somit Schottky-Verhalten aus, jedoch wird insbesondere am Beispiel der bei Raumtemperatur präparierten CdTe/Pt-Grenzfläche deutlich, dass dies nicht zwangsläufig vorausgesetzt werden kann.

7.4.2 Der Ta/Ta_xTe_y/CdTe-Kontakt

Längerfristig betrachtet ist nicht nur die Superstrat-, sondern auch die Substrat-Konfiguration von technologischem Interesse. So könnte durch diese Reihenfolge der Schichtpräparation beispielsweise das billigere ZnO anstelle des ITO für den Frontkontakt eingesetzt werden. Dennoch muss auch hierbei zunächst das Problem der verlustfreien Kontaktierung am Rückkontakt zufriedenstellend gelöst werden. Dabei sind, wie bereits diskutiert, vor allem Refraktärmetalle von Interesse. So beginnt etwa der Herstellungsprozess bei der CIGS-Solarzelle mit der Abscheidung des Absorbermaterials auf den metallischen Mo-Rückkontakt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, ausgehend von einem Ta-Substrat, die CdTe-Deposition durch Variation der Substrattemperatur derart zu beeinflussen, dass sich zunächst eine Tellurid-Zwischenschicht ausbilden kann.

Die während der sukzessiven CdTe-Abscheidung bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf Ta aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 7.23 wiedergegeben. Die Herstellung des Ta-Substrats erfolgte mittels Sputterdeposition bei Raumtemperatur. Im Anschluss wurden drei CdTe-Bedampfungsschritte bei einer Substrattemperatur von $T_S = 300^\circ\text{C}$ durchgeführt, gefolgt von drei weiteren bei Raumtemperaturbedingungen.

Aus den $Cd3d_{5/2}$ -Spektren geht hervor, dass die Deposition bei 300°C ausschließlich zur Anlagerung von Te-Atomen an der Oberfläche führt. Der Haftkoeffizient der Cd-Atome dagegen geht infolge der sehr hohen Desorptionsrate gegen null. Die Form der $Te3d_{5/2}$ -Emissionen lassen auf die Überlagerung zweier Te-Komponenten schließen, welche sich mit Hilfe der Anpassungen auflösen lassen: Während die niederenergetische Komponente zweifelsfrei von einem Ta-Tellurid (Ta_xTe_y(a)) stammen muss, kann es sich bei der höherenergetischen Komponente entweder um die Emission eines Ta-Tellurids oder um die elementaren Te handeln. Bei der gewählten Substrattemperatur von 300°C wird jedoch das bei der Zersetzungsreaktion des CdTe freiwerdende Te⁰ sofort mit dem Ta reagieren oder von der Oberfläche sublimieren. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlicher, dass die zweite Komponente ebenfalls von einem Ta-Tellurid (Ta_xTe_y(b)) ausgeht, zumal deren $Te3d_{5/2}$ -Bindungsenergie mit $\approx 573,2\text{ eV}$ ohnehin größer als die für Te⁰ zu erwartenden

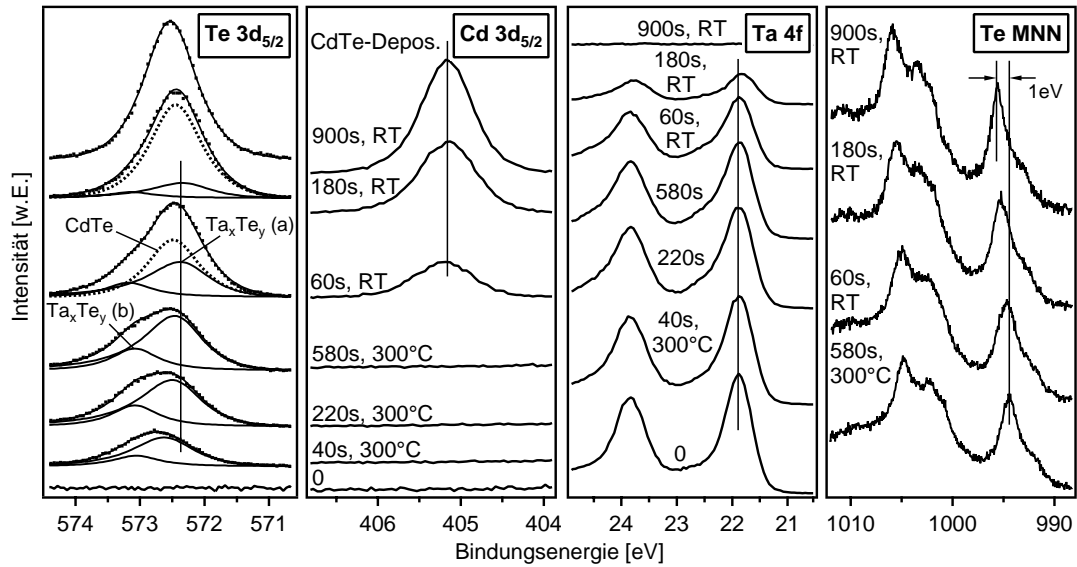


Abbildung 7.23: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf Ta bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ -, die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien sowie die $Te\ MNN$ -Auger-Emission des aufgedampften CdTe und andererseits die $Ta\ 4f$ -Linien des Ta-Substrats. Für die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen sind zudem die resultierenden Anpassungen eingezeichnet.

Werte ist. In der Literatur sind mehrere Ta-Tellurid-Verbindungen (z.B. $TaTe_2$ und $TaTe_4$) mit deutlich unterschiedlichem Te-Anteil bekannt [277]. Eine eindeutige Identifikation der beiden Ta-Telluride kann anhand der $Te\ 3d_{5/2}$ -Spektren nicht erfolgen. Allerdings führt die Betrachtung der Elektronegativitäten von Te (2,1) und Ta (1,5) zu der Annahme, dass die höherenergetische Komponente auf ein Te-reicheres und die niederenergetische folglich auf ein Te-ärmeres Ta-Tellurid zurückzuführen ist. Vermutlich werden die mit zunehmender Bedampfungszeit in den $Te\ 3d_{5/2}$ -Spektren zu beobachtenden Bindungsenergieänderungen der beiden Ta_xTe_y -Komponenten durch Stöchiometrieabweichungen infolge der variierenden Te-Konzentration an der Oberfläche hervorgerufen. Der geringe Anstieg der $Te\ 3d_{5/2}$ -Intensität in Verbindung mit der unmerklichen Abschwächung des zugehörigen $Ta\ 4f$ -Signals verdeutlichen eine kleine Schichtwachstumsrate.

Mit der Abscheidung unter Raumtemperaturbedingungen tritt erstmals eine $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission in Erscheinung, deren Intensität mit zunehmender Bedampfungsdauer kontinuierlich zunimmt. Die $Te\ 3d_{5/2}$ -Anpassungen lassen ebenfalls eine zusätzliche Komponente erkennen, was auf das Aufwachsen einer CdTe-Schicht schließen lässt. Da nach dem letzten Depositionsschritt das $Ta\ 4f$ -Signal vollständig verschwunden ist, muss die Dicke der aufgetragenen Schicht mindestens 5 nm betragen. Aus den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen, die keine Bindungsenergieverschiebungen aufweisen, ergibt sich für den Ta_xTe_y -Kontakt eine resultierende Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,76 \pm 0,05\text{ eV}$. Es ist davon auszugehen, dass die $Ta\ 4f$ -Emissionen nach dem vorletzten Depositionsschritt überwiegend vom Ta_xTe_y stammen. Im Vergleich zu den Emissionslinien des unbedampften Ta-Substrats mit einer $Ta\ 4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von $E_{Ta\ 4f(7/2)} = 21,88 \pm 0,05\text{ eV}$ unterscheiden sich die des Ta_xTe_y einerseits durch eine etwas kleinere Bindungsenergie (ca. 0,07 eV) und andererseits durch eine größere Halbwertsbreite. Die intensivsten $Te\ MNN$ -Auger-Übergänge des

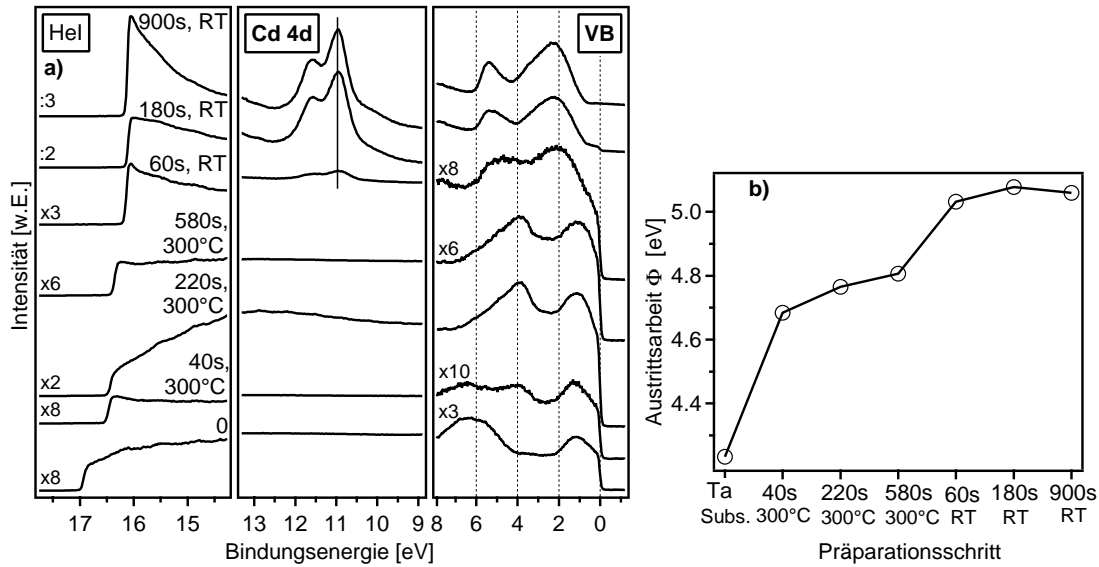


Abbildung 7.24: UP-Spektren (a) und Austrittsarbetsverlauf (b) bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein unterschiedlich heißes Ta-Substrat. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die Cd 4d-Niveaus und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

Ta_xTe_y sind gegenüber denen des CdTe um ca. 1 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben.

In Abbildung 7.24(a) sind die im Verlauf der Grenzflächenbildung aufgenommenen UP-Spektren gezeigt. Die breite Emission um 6 eV im Valenzbandspektrum des Ta-Substrats, die bereits zuvor für „dicke“ V-Schichten beobachtet wurde, ist die Folge präparationsbedingter Sauerstoff-Adsorbate an der Oberfläche. Trotzdem stimmt die resultierende Austrittsarbeit (siehe Abbildung 7.24(b)) mit $\Phi_{Ta} = 4,24 \pm 0,05$ eV gut mit dem Literaturwert für polykristalline Ta-Schichten (4,25 eV [244]) überein. Nach dem ersten Aufdampfschritt bei 300°C ist die Sauerstoff-Kontamination weitgehend verschwunden. Die bei etwa 4 eV auftauchende Struktur ist offensichtlich charakteristisch für die gebildeten Ta-Telluride. Darüber hinaus ist die Form des oberhalb des Fermi-niveaus liegenden Ta 5d-Niveaus gegenüber dem des elementaren Ta leicht verändert. Die Fermikante belegt die metallische Leitfähigkeit der Telluride. Die CdTe-Abscheidung bei Raumtemperatur bedingt einen allmählichen Übergang von der Valenzbandstruktur der Ta-Telluride zu der des CdTe. Die im Vergleich zum entsprechenden XP-Spektrum sehr geringe Cd 4d-Intensität nach dem ersten Raumtemperatur-Depositionsschritt ist nicht die Folge einer „vergrabenen“ CdTe-Schicht, sondern wird durch die nicht reproduzierbaren Intensitäten bei UPS-Messungen verursacht. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus den XP-Spektren zeichnet sich das Cd 4d-Niveau durch eine gleichbleibende Bindungsenergie aus.

Der Austrittsarbetsverlauf in Abbildung 7.24(b) lässt für die CdTe-Abscheidung bei erhöhten Temperaturen ein Plateau im Bereich 4,7-4,8 eV und für die Deposition bei Raumtemperatur eines um 5,05 eV erkennen. In den im Verlauf der CdTe-Deposition bei 300°C aufgenommenen UP-Valenzbandspektren sind keine Emissionen des Ta-Substrats mehr ersichtlich. Folglich kann anhand der Bindungsenergien der zugehörigen Sekundärelektronenkanten auf die Austrittsarbeit der Ta-Telluride geschlossen werden. Diese be-

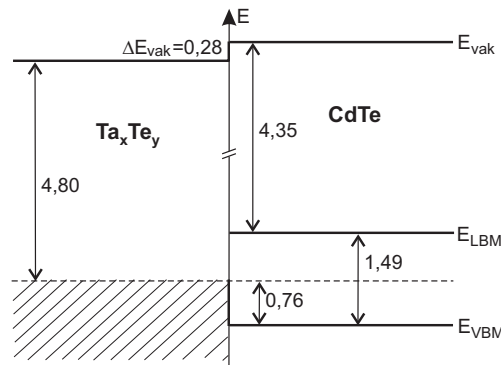


Abbildung 7.25: Resultierendes Bandenergiediagramm für den $\text{Ta}_x\text{Te}_y/\text{CdTe}$ -Kontakt. Die Grenzfläche wurde durch die CdTe-Abscheidung auf ein Ta-Substrat bei $T_S = 300^\circ\text{C}$ präpariert.

sitzen offensichtlich eine kleinere Austrittsarbeit als das CdTe. Entsprechend sind selbst im Fall eines ungepinnten Fermi-niveaus an der Grenzfläche (Schottky-Verhalten) keine kleinen Kontaktbarrieren zu erwarten. Das resultierende Bandenergiediagramm für die $\text{Ta}_x\text{Te}_y/\text{CdTe}$ -Grenzfläche ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Da das CdTe und das Ta_xTe_y unterschiedliche Austrittsarbeiten aufweisen, sich in der abgeschiedenen CdTe-Schicht allerdings keine Bandverbiegung ausbildet, wird das Kontaktpotenzial einzig durch einen Grenzflächendipol ΔE_{vak} kompensiert.

7.4.3 Abschließende Bewertung

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass infolge der erhöhten Grenzflächenreaktivität bei der Metallabscheidung auf ein heißes CdTe-Substrat durchaus die gewünschten Metall-Tellurid-Zwischenschichten präpariert werden können. Im Fall der beiden zuvor diskutierten Schichtsysteme reicht die Austrittsarbeit der gebildeten Telluride nicht aus, um gemäß den Erwartungen nach dem Schottky-Modell eine Ohm'sche Kontaktierung zu ermöglichen. Jedoch ist davon auszugehen, dass sich das CdTe generell durch Fermi-level-pinning auszeichnet und somit ohnehin kein Schottky-Verhalten zu erwarten ist. Die festzustellende Temperaturabhängigkeit der Kontaktbarriere bestätigt den bereits anhand der Ergebnisse in Abschnitt 7.3 vermuteten systematischen Zusammenhang zwischen dem interstitiell ins CdTe-Gitter eingebauten Cd und den resultierenden Barrierenhöhen. Kann bei der Grenzflächenbildung die Entstehung des Cd_i vermieden oder zumindest reduziert werden, so ergibt sich eine Aufweichung des Pinning-Niveaus ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 1,10 \text{ eV}$) und damit kleinere Kontaktbarrieren. Sowohl für die CdTe/ VTe_2 - als auch für die $\text{Ta}_x\text{Te}_y/\text{CdTe}$ -Grenzfläche konnten Barrierenhöhen um $0,75 \text{ eV}$ bestimmt werden. Obwohl damit zumindest erstere Schottky-Verhalten zeigt, kann dies nicht grundsätzlich auf alle Kontakte, bei denen die Entstehung von Cd_i vermieden wird, übertragen werden. So tritt nicht nur bei den in Abschnitt 7.3 diskutierten unterschiedlichen CdTe/Edelmetall-Kombinationen, sondern auch im Fall des bei hohen Substrattemperaturen präparierten $\text{Ta}_x\text{Te}_y/\text{CdTe}$ -Kontaktes ein Grenzflächendipol auf, der das Kontaktpotenzial kompensiert. Trotzdem erscheinen vor allem unter Berücksichtigung der einfachen technologischen Umsetzbarkeit dieser Art der Rückkontaktbildung sowohl ergänzende elektrische Messungen als auch weitere PES-Experimente mit anderen CdTe/Metall-Kombinationen durchaus sinnvoll.

Kapitel 8

Zwischenschichten

Der Einsatz von Zwischenschichten ist nicht nur von wissenschaftlicher, sondern auch von technologischer Bedeutung. So scheidet die Firma ANTEC derzeit das Metall nicht direkt auf der geätzten CdTe-Oberfläche ab, sondern fügt zunächst eine Sb_2Te_3 -Zwischenschicht ein (siehe Abbildung 4.1). Trotz zahlreicher Studien [71, 231, 280–284] ist die Bedeutung dieser Sb_2Te_3 -Zwischenschicht für die Rückkontaktbildung jedoch noch immer nicht aufgeklärt. Daher wurde in dieser Arbeit sowohl die Grenzfläche CdTe/ Sb_2Te_3 als auch die des Sb_2Te_3 zu unterschiedlichen Metallen im Hinblick auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften untersucht (siehe Abschnitte 8.1 und 8.2). Eine detaillierte Analyse der thermischen und chemischen Resistenz des Sb_2Te_3 findet sich in Abschnitt 8.3. In diesem Zusammenhang wird auch überprüft, ob sich durch die Zersetzung des Sb_2Te_3 eine gezielte Eindiffusion von Sb-Atomen und damit eine Steigerung der Dotierkonzentration im Kontaktbereich erzielen lässt. Abschließend erfolgt in Abschnitt 8.4 eine Bewertung der gewonnenen Erkenntnisse, wobei dabei insbesondere die Bedeutung der Sb_2Te_3 -Zwischenschicht für die Solarzelle diskutiert werden soll.

Perspektivisch wird derzeit davon ausgegangen, dass durch die Verwendung hoch p-dotierter ZnTe-Zwischenschichten eine maßgebliche Verbesserung der Rückkontakteigenschaften und somit auch eine Steigerung der Wirkungsgrade zu erreichen ist. Aus diesem Grund wurde analog zum Sb_2Te_3 sowohl die Kontaktbildung des ZnTe zum CdTe (siehe Abschnitt 8.5) als auch die zu verschiedenen Metallen (siehe Abschnitt 8.6) untersucht. Eine abschließende Bewertung bezüglich der ZnTe-Zwischenschicht findet sich in Abschnitt 8.7.

8.1 Die Heterogrenzfläche CdTe/ Sb_2Te_3

Die technologische Bedeutung der Sb_2Te_3 -Zwischenschicht gründet auf der Erkenntnis, dass infolge der mit dem nasschemischen Ätzprozess einhergehenden Korngrenzenaufweitung die Metallatome besonders leicht durch den Absorber diffundieren und somit eine Degradation der Zelle bewirken können [65, 71, 283]. Um dies zu verhindern ist es erforderlich eine p^+ -Schicht als Diffusionsbarriere in die Schichtfolge einzubauen. Aus chemischen und elektronischen Erwägungen wird vermutet, dass sich hierfür das Sb_2Te_3 besonders eignet. So zeichnet sich dieses durch eine hohe intrinsische Dotierkonzentration um 10^{19} cm^{-3} [188, 283], eine ausreichende Ladungsträgerbeweglichkeit [188, 283] sowie eine kleine Bandlücke ($E_g = 0,28 \text{ eV}$ [234]) aus.

In der Modulfertigung von ANTEC wird das Sb_2Te_3 mittels Kathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur um 300°C auf die zuvor NP-geätzte CdTe-Oberfläche abgeschieden. Anschließend erfolgt die Deposition einer Metallschicht (Mo oder Ni:V). Neben

der CdTe/Sb₂Te₃- sowie der Sb₂Te₃/Metall-Grenzfläche ist somit auch der Te/Sb₂Te₃-Kontakt von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Letzterer jedoch noch nicht untersucht. Nachfolgend sollen zunächst die Eigenschaften von Sb₂Te₃-Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen auf CdTe-Substrate abgeschieden wurden, diskutiert werden.

Die elektronischen Eigenschaften des CdTe/Sb₂Te₃-Kontakts wurden bisher noch nicht in gesonderter Weise untersucht. Aufgrund der ähnlichen Bildungsenthalpien von CdTe ($\Delta H_f^0 = -24,1$ kcal/mol) und Sb₂Te₃ ($\Delta H_f^0 = -13,5$ kcal/mol) [254] sind keine chemischen Reaktionen an der Grenzfläche zu erwarten [281]. Bereits bei der Vorstellung des Sb-Te-Phasendiagramms in Abschnitt 5.2.3 wurde darauf hingewiesen, dass die Sb₂Te₃-Abscheidung bei Raumtemperaturbedingungen zur Bildung einer unbekannten Tieftemperaturphase (Sb₂Te₃(LT)) führt, die zwar die gleiche Stöchiometrie wie die Hochtemperaturphase (Sb₂Te₃(HT)) aufweist, kristallographisch aber von dieser abweicht [188, 283]. Ferner wird vermutet, dass auch amorphe Bereiche vorliegen könnten. Eine anschließende Temperaturbehandlung ($> 100^\circ\text{C}$) ermöglicht die Umwandlung des gesamten Phasengemisches in Sb₂Te₃(HT). Durch die in der Modulfertigung eingesetzten Substrattemperaturen um 300°C können direkt Sb₂Te₃(HT)-Schichten hergestellt werden, welche sich insbesondere durch eine Vorzugsorientierung sowie große Körner auszeichnen [188, 283]. Die verbesserte Kristallinität hat im Vergleich zu den Sb₂Te₃(LT)-Schichten eine signifikante Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge [188, 283].

Abbildung 8.1 zeigt XP-Spektren, die im Verlauf der sukzessiven Sb₂Te₃(LT)-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Aus den Bindungsenergien der $Te\ 3d_{5/2}$ - bzw. $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe-Substrats vor der Schichtabscheidung ergibt sich bezüglich der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke ein Wert von $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,82 \pm 0,05$ eV. Die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie erfährt durch die zunehmende Sb₂Te₃(LT)-Bedeckung eine allmähliche Abschwächung der Intensität, wobei keine signifikante Bindungsenergieverschiebung oder zusätzliche Komponenten ersichtlich sind. Offensichtlich tritt im Substrat weder eine Bandverbiegung auf, noch kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen dem CdTe und der aufgedampften Sb₂Te₃(LT)-Schicht. Die Bindungsenergie der $Sb\ 3d_{5/2}$ -Emission sinkt mit zunehmender Depositionszeit um etwa 0,3 eV auf einen finalen Wert von $E_{Sb\ 3d(5/2)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})) = 528,85 \pm 0,05$ eV. Vermutlich bildet sich, ähnlich wie beim thermisch aufgedampften Te (siehe Abschnitt 6.2), zunächst eine dünne, amorphe Zwischenschicht aus, deren Sb-Atome sich im Vergleich zu denen der anschließend aufwachsenden kristallinen Sb₂Te₃(LT)-Phase durch eine geringere Elektronendichte auszeichnen. Zwar kann mitunter bei sehr hoch dotierten Materialien auch eine Bandverbiegung in der aufwachsenden Schicht auftreten, jedoch erscheint dies hier allein schon aufgrund der kleinen Bandlücke des Sb₂Te₃ eher unwahrscheinlich, da ansonsten unter der Annahme einer Bandverbiegung von 0,3 eV das Fermi-niveau an der Grenzfläche ins Leitungsband rutschen würde. In den $Te\ 3d_{5/2}$ -Spektren ist eine geringe chemische Verschiebung zwischen der CdTe- und der Sb₂Te₃(LT)-Komponente ersichtlich. Der im Verlauf der Abscheidung zu beobachtende vorübergehende Anstieg der $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie ist eine Folge der amorphen Zwischenphase. Nach dem letzten Aufdampfschritt ergibt sich für die Sb₂Te₃(LT)-Phase eine Bindungsenergie von $E_{Te\ 3d(5/2)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})) = 572,50 \pm 0,05$ eV. Die XP-Valenzbandspektren zeigen mit zunehmender Depositionsdauer einen allmählichen Übergang von der charakteristischen Struktur des CdTe-Substrats zu der des Sb₂Te₃(LT). Ab einer Aufdampfzeit um 4 min prägen die Emissionen des Sb₂Te₃(LT) das Valenzbandspektrum, weshalb davon auszugehen ist,

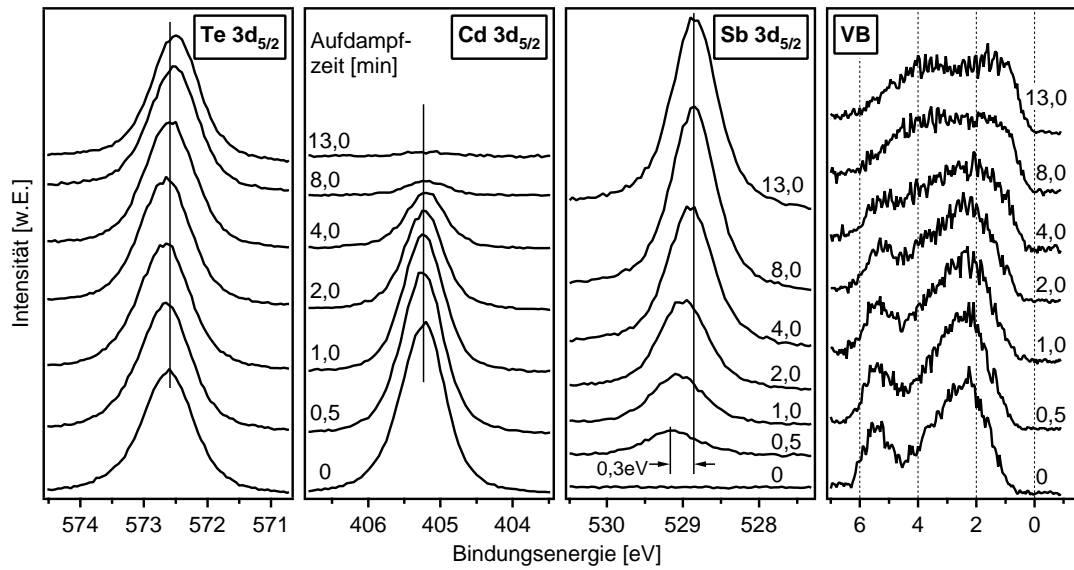


Abbildung 8.1: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Abscheidung auf ein CdTe -Substrat (PVD) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -, die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und die $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Linien sowie der Valenzbandbereich.

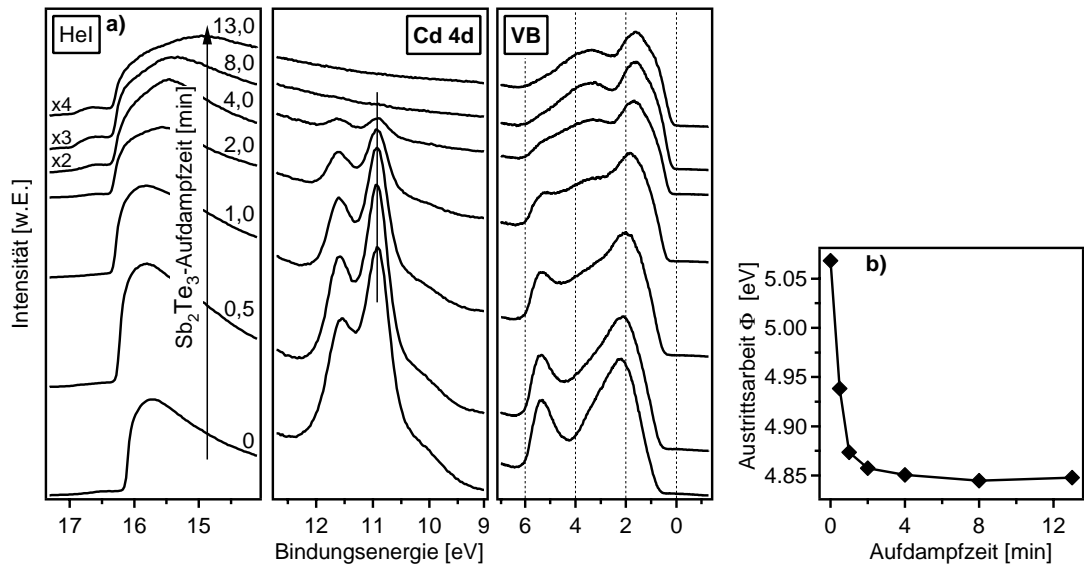


Abbildung 8.2: UP-Spektren (a) und Austrittscharakterverlauf (b) bei der schrittweisen $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Deposition auf CdTe bei Raumtemperatur. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die $\text{Cd } 4d$ -Niveaus sowie der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

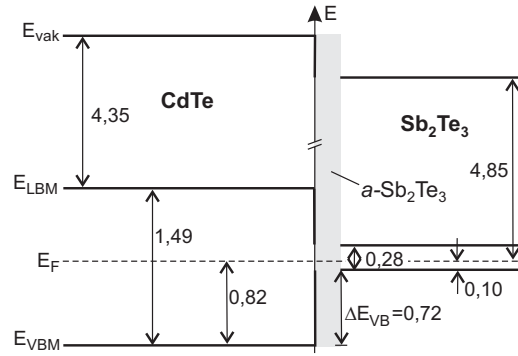


Abbildung 8.3: Resultierendes Bandenergiediagramm für die CdTe/Sb₂Te₃(LT)-Grenzfläche.

dass auch die Lage des Valenzbandmaximums vom Sb₂Te₃(LT) bestimmt wird. Verglichen mit den entsprechenden *Sb 3d_{5/2}*-Emissionen ist im Verlauf der weiteren Aufdampfschritte eine äquivalente Bindungsenergieverschiebung um 0,15 eV zu kleineren Werten festzustellen. Nach dem letzten Depositionsschritt ergibt sich schließlich ein Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau von $E_{VBM}(\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})) = 0,10 \pm 0,07$ eV.

Die UP-Valenzbandspektren in Abbildung 8.2(a) bestätigen die zuvor anhand der XP-Valenzbandspektren abgeleiteten Erkenntnisse. Die *Cd 4d*-Linien zeigen analog zu den *Cd 3d_{5/2}*-Emissionen weder zusätzliche Komponenten noch eine Bindungsenergieverschiebung. Der in Abbildung 8.2(b) dargestellte Austrittsarbeitsverlauf untermauert die Annahme, dass im Sb₂Te₃(LT) keine Bandverbiegung vorliegt, da ansonsten in den letzten drei Spektren, die von den Emissionen der Sb₂Te₃(LT)-Phase bestimmt werden, eine parallele Verschiebung der Sekundärelektronenkante und des Valenzbandmaximums auftreten sollte. Im vorliegenden Fall verharrt jedoch die Sekundärelektronenkante bzw. die Austrittsarbeit auf einem konstanten Wert von $\Phi_{\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})} = 4,85 \pm 0,05$ eV.

Das in Abbildung 8.3 illustrierte Bandenergiediagramm verdeutlicht, dass an der CdTe/Sb₂Te₃(LT)-Grenzfläche eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{VB} = 0,72 \pm 0,1$ eV auftritt, die zugleich die minimale Barrierenhöhe darstellt. Offensichtlich erlaubt die Tieftemperaturphase des Sb₂Te₃, ähnlich wie das in Abschnitt 6.1 ausführlich diskutierte Te, keine Ohm'sche Kontaktierung des CdTe. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die amorphe Grenzflächenphase maßgeblichen Einfluss auf die Kontakteigenschaften haben kann.

Die zuvor diskutierte Bandanpassung steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus der Literatur, wo von einer kleinen Barriere ausgegangen wird [283]. Allerdings ist unklar, inwiefern die Kontaktbildung zum CdTe von der jeweils vorliegenden Sb₂Te₃-Phase beeinflusst wird. Daher wurden auch bei deutlich höheren Substrattemperaturen (400°C) Sb₂Te₃-Schichten auf CdTe abgeschieden. In Abbildung 8.4 sind die resultierenden XP-Spektren dargestellt. Als Substrat diente in diesem Fall keine PVD-, sondern eine zuvor mittels Sputterätzen gereinigte ANTEC-Probe, die erwartungsgemäß eine höhere p-Dotierung aufweist ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,67 \pm 0,05$ eV). Die Verschiebung der *Cd 3d_{5/2}*-Emission nach dem ersten Depositionsschritt um 0,15 eV zu größeren Bindungsenergien ist auf eine Bandverbiegung im CdTe-Substrat zurückzuführen. Der resultierende Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau ($E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,82 \pm 0,05$ eV) stimmt mit dem sich bei der Raumtemperaturabscheidung einstellenden Wert sehr gut überein. Trotz

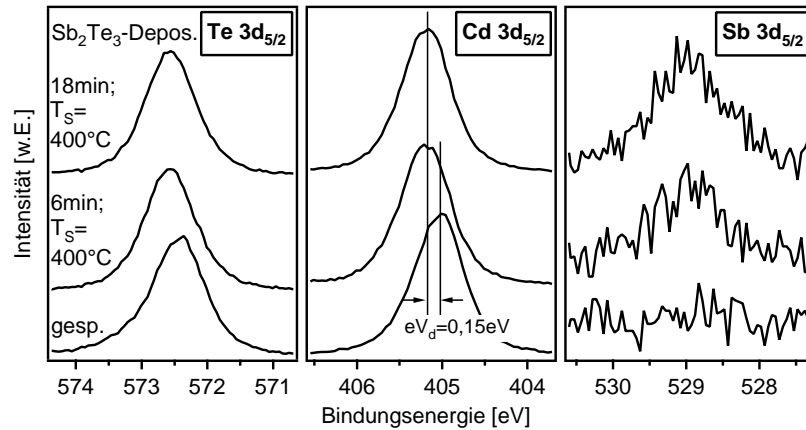


Abbildung 8.4: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Sb_2Te_3 (HT)-Deposition auf CdTe (ANTEC-Probe) bei einer Substrattemperatur von 400°C . Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -, die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ - und die $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Linien.

identischer Quelltemperatur (480°C) und somit gleicher Verdampfungsrate ($\approx 4 \text{ \AA}/\text{min}$) wie beim RT-Experiment nimmt die Intensität der $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Linie nur unwesentlich zu. Infolge des geringen Temperaturunterschiedes zwischen Quelle und Substrat liegen die Adsorptions- und Desorptionsrate offenbar in der gleichen Größenordnung, was einen sehr niedrigen Haftungskoeffizienten zur Folge hat. Die Bindungsenergie der $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Emissionen lässt sich damit im vorliegenden Fall nur abschätzen ($\approx 528,9 \text{ eV}$). Jedoch konnte im Rahmen eines später diskutierten Experimentes (siehe Abbildung 8.7), bei dem eine bei 300°C abgeschiedene Sb_2Te_3 -Schicht als Substrat Verwendung fand, mit $E_{\text{Sb } 3d(5/2)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})) = 528,85 \pm 0,05 \text{ eV}$ ein zuverlässigerer $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergiewert für die Sb_2Te_3 (HT)-Verbindung bestimmt werden. Somit ist davon auszugehen, dass sich die beiden Sb_2Te_3 -Phasen bindungsenergetisch nicht unterscheiden. Dies gilt im übrigen auch für die jeweiligen Austrittsarbeiten. Gegenüber dem CdTe/ Sb_2Te_3 (LT)-Kontakt lässt sich aber durch die Verwendung hoher Substrattemperaturen die Bildung der amorphen Sb_2Te_3 -Zwischenschicht unterdrücken.

8.2 Sb_2Te_3 /Metall - Kontakte

Eine wichtige Voraussetzung für die Langzeitstabilität der Solarzelle ist die chemische Resistenz der Sb_2Te_3 -Pufferschicht. Von besonderem Interesse ist hierbei die Sb_2Te_3 /Metall-Grenzfläche. In der Modulfertigung der Firma ANTEC spielen diesbezüglich vor allem die Metalle Ni, V und Mo eine übergeordnete Rolle, da zur metallischen Kontaktierung am Rückkontakt entweder eine Ni:V-Legierung oder Mo mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden wird. Die Sputterdeposition des ferromagnetischen Ni kann dabei lediglich durch den Zusatz eines bestimmten V-Gehalts erfolgen. In der Zwischenzeit finden sich in der Literatur XRD-Studien, in welchen unter Berücksichtigung thermodynamischer Aspekte die chemische Stabilität von Sb_2Te_3 -Schichten im Kontakt zu den oben genannten Metallen untersucht wurde [281, 283]. Die XRD-Messungen wurden dabei entweder an Pulverproben, deren Synthese durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien unter Schutzgasatmosphäre erfolgte [281], oder direkt an getemperten Sb_2Te_3 /Metall-Schichtsystemen durchgeführt [283]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Metalle unterschied-

liche Reaktivitäten erkennen lassen. Während V bereits bei Raumtemperatur mit dem Sb_2Te_3 reagiert, treten beim Ni erst ab 200°C Reaktionsprodukte (z.B. NiTe_2) auf. Der $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Kontakt dagegen zeichnet sich durch eine erhöhte chemische Beständigkeit aus. Dies ist auch der Grund dafür, warum ANTEC langfristig bestrebt ist vom derzeit standardmäßig für die metallische Rückkontaktbildung verwendeten Ni:V auf Mo umzustellen. Wie bereits in Abschnitt 7 detailliert gezeigt wurde, ermöglicht die PES eine direkte Untersuchung der Grenzflächenreaktivität. Aufgrund der relativ leichten Verdampfbarkeit von V sollten zunächst in erster Linie die Eigenschaften von $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})/\text{V}$ - sowie $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})/\text{V}$ -Kontakten mit Hilfe von Modellexperimenten charakterisiert werden. Da die Sputterdeposition von Mo im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, konnte die Untersuchung der vermeintlich resistenten $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Grenzfläche lediglich anhand von Proben aus der Zellherstellung von ANTEC mittels GIXRD erfolgen.

8.2.1 Die $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{V}$ -Grenzfläche

Aus thermodynamischen Erwägungen ist anzunehmen, dass sich das $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ im Vergleich zur metastabilen $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Phase durch eine größere chemische Beständigkeit auszeichnet [285]. Zur Klärung dieser Frage erfolgte die V-Deposition sowohl auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ - als auch auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrat.

a) Verwendung eines $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrates

Abbildung 8.5 zeigt zunächst die im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf eine $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Schicht aufgenommenen XPS-Messungen. In den Spektren treten einige zusätzliche Komponenten auf, deren bindungsenergetische Lage durch die resultierenden Anpassungen verdeutlicht wird. Verglichen mit dem CdTe/V -Kontakt (siehe Abbildung 7.15) ist daher eine deutliche höhere Reaktivität der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})/\text{V}$ -Grenzfläche festzustellen, wobei diese Erkenntnis bei Betrachtung des Abschnitt 7.1 vorgestellten thermodynamischen Modells nicht überraschend erscheint. Geht man von gleichen Bildungsenthalpien der Vanadiumtelluride aus, ist im Gegensatz zum Cd für das Sb aufgrund der negativen Lösungsenthalpie ($\Delta H_{\text{sol}}(\text{Sb}:\text{V}) = -9,6 \text{ kcal/mol}$ [255]) die Bildung einer Sb:V-Legierung begünstigt. Wird zudem die kleinere Bildungsenthalpie des Sb_2Te_3 berücksichtigt, ergibt sich gemäß Gleichung 7.2 ein Wert für die Reaktionsenthalpie ΔH_R , der auf eine erhöhte Reaktivität der Grenzfläche schließen lässt. Hierbei ist zu beachten, dass sich der (nicht verfügbare) Bildungsenthalpienwert der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Phase deutlich von dem des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ unterscheiden kann. Die Untersuchung der Reaktivitäten beider Grenzflächen im Kontakt zum V mittels PES erlaubt zwar keine quantitative Bestimmung thermodynamischer Kenngrößen, jedoch kann durch den unmittelbaren Vergleich zumindest eine grobe Abschätzung der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Bildungsenthalpie erfolgen.

Da weder die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - noch die $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Linie nach dem ersten Bedampfungsschritt eine Bindungsenergieverschiebung erkennen lassen, ist davon ausgehen, dass durch die V-Abscheidung keine Bandverbiegung im $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrat induziert wird. Größere V-Bedeckungen führen jedoch zu einem allmählichen Anstieg der $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie. Der Grund hierfür ist die Bildung von V-Telluriden der Form V_xTe_y . Aus dem V-Te-Phasendiagramm [277] geht hervor, dass in Abhängigkeit der jeweiligen Te-Konzentration mit der Entstehung verschiedener Vanadiumtellurid-Verbindungen zu rechnen ist. Die Halbwertsbreite der zur Beschreibung des Tellurid-Signals verwendeten Anpassung verringert sich im Laufe des Experimentes. Dies ist ein Hinweis für das Vorliegen unter-

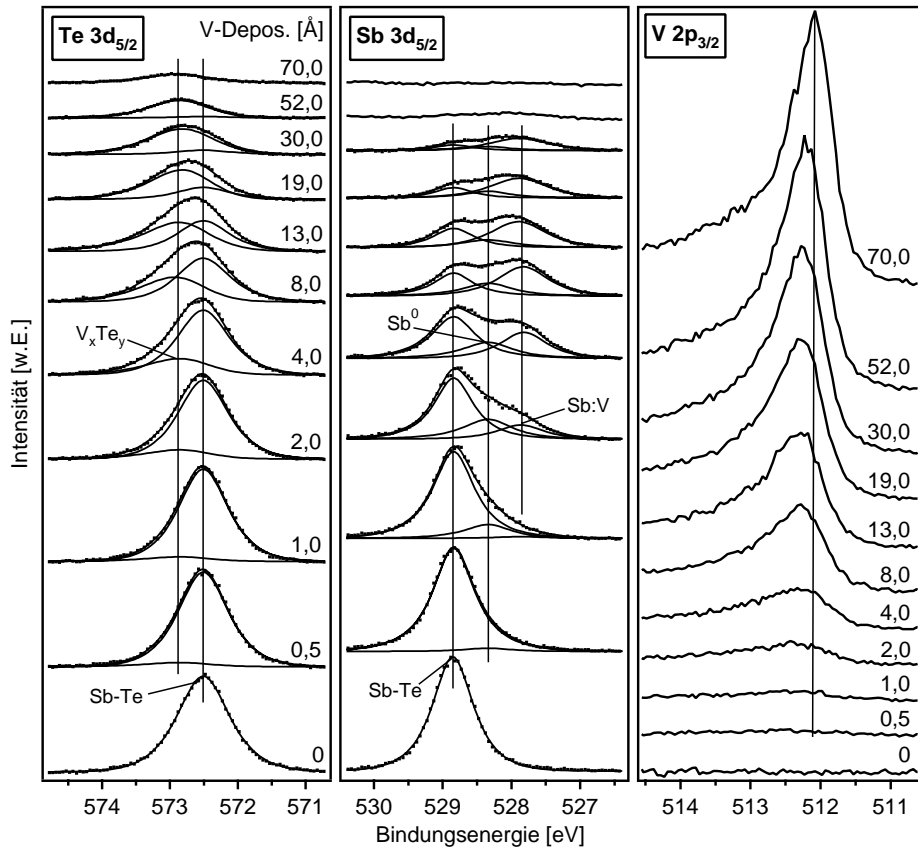


Abbildung 8.5: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrat. Dargestellt sind einerseits die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Emissionen der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Verbindung mit den resultierenden Anpassungen und andererseits die $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht.

schiedlicher Telluride. Während das $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Signal nach einer nominellen Bedeckung von 52 Å nahezu vollständig verschwunden ist, erfährt die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Linie trotz nahezu identischer Oberflächenempfindlichkeiten beider Emissionen eine wesentlich geringere Abschwächung. Es findet demzufolge eine Te-Anreicherung im Oberflächenbereich statt. Die $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Linie weist bereits nach den ersten Aufdampfschritten eine signifikante Schulter auf der niederenergetischen Seite auf. Ab einer nominellen Bedeckung von etwa 4 Å ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Emission aus drei Komponenten zusammensetzt, von welchen jene mit der größten Bindungsenergie dem $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrat zuzuordnen ist. Bei den beiden anderen Komponenten muss es sich somit um Zersetzungsprodukte handeln. In Frage kommen da einerseits elementares Sb und andererseits die zuvor erwähnte Sb:V-Legierung. Jedoch gestaltet sich die eindeutige Identifikation aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten von Te (2,1) und Sb (2,05) sowie ungenauer Literaturangaben hinsichtlich der Sb^0 -Bindungsenergie schwierig. Zudem kann die energetische Verschiebung der Sb:V-Emission relativ zur Bindungsenergie des metallischen Sb nicht abgeschätzt werden. Hierzu wären nach Gleichung 7.4 Enthalpiewerte für die Lösung des „A+1“-Elements in V bzw. Sb erforderlich. Ausgehend von Sb ist Te das Element mit der nächsthöheren Ordnungszahl. Unglücklicherweise finden sich in der Literatur für die Chalkogene keine Lösungsenthalpien, da hier stets die Bildung einer stabilen Chalko-

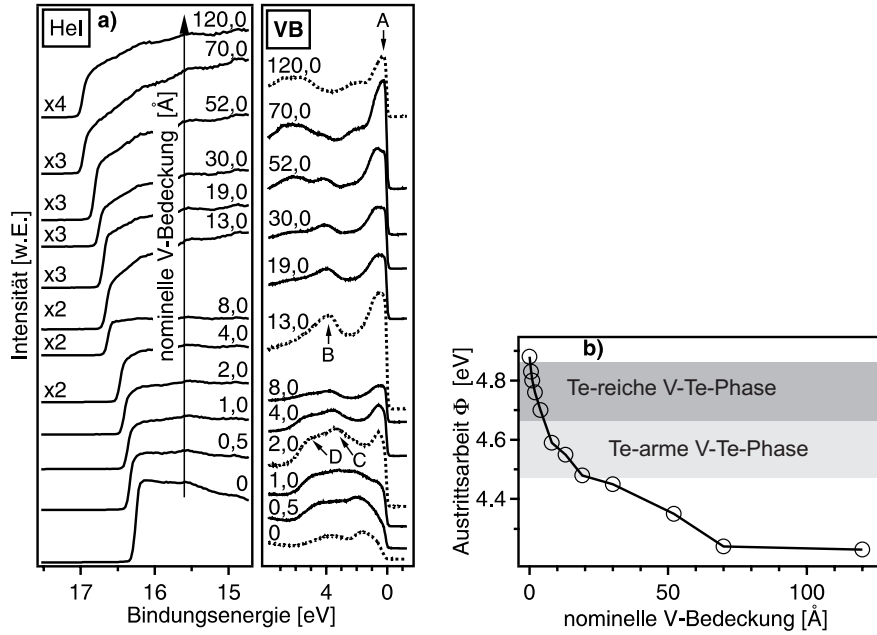


Abbildung 8.6: UP-Spektren (a) und Austrittscharakteristik (b) bei der schrittweisen V-Abscheidung auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrat. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

genidverbindung begünstigt ist. Unter Berücksichtigung der großen Triebkraft für den Einbau von Sb-Atomen im V-Gitter, die durchaus vergleichbar mit der für das Lösen von Cd-Atomen im Au-Gitter ist, kann im Falle der Sb:V-Legierung eine Bindungsenergieverschiebung zu deutlich kleineren Werten erwartet werden. Demzufolge stammt die Emission bei $E_{\text{Sb}3d(5/2)}(\text{Sb:V}) = 527,88 \pm 0,05 \text{ eV}$ von der Sb:V-Komponente, während die Bindungsenergie des Sb^0 bei $E_{\text{Sb}3d(5/2)}(\text{Sb}^0) = 528,35 \pm 0,05 \text{ eV}$ liegt. Außerdem lässt auch der zuvor erwähnte minimale Elektronegativitätsunterschied auf eine eher kleinere Bindungsenergieendifferenz zwischen der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ - und der Sb^0 -Komponente schließen. Zur eindeutigen Identifizierung wurden zusätzlich Referenzexperimente durchgeführt, bei denen V direkt auf elementares Te bzw. Sb abgeschieden wurde. Die Diskussion der diesbezüglichen Ergebnisse findet sich weiter unten in diesem Abschnitt. Wegen der geringen $\text{Te}3d_{5/2}$ -Intensität nach dem letzten Aufdampfschritt ist davon auszugehen, dass die V-Te-Komponente nur noch einen vernachlässigbaren Beitrag zur entsprechenden $V2p_{3/2}$ -Emission liefert. Somit ergibt sich für die Bindungsenergie des metallischen V ein Wert von $E_{V2p(3/2)}(V^0) = 512,10 \pm 0,05 \text{ eV}$. Die Emissionslinie der $V_x\text{Te}_y$ -Komponente, welche die $V2p_{3/2}$ -Spektren insbesondere bei geringen V-Bedeckungen maßgeblich bestimmt, zeichnet sich durch eine größere Bindungsenergie (ca. 0,3 eV) und Halbwertsbreite aus.

Die UP-Spektren in Abbildung 8.6(a) zeigen den Valenzbandbereich und die Sekundärelektronenkanten im Verlauf der sukzessiven V-Deposition auf $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ bei Raumtemperatur. Dabei erfolgt kein kontinuierlicher Übergang von der Valenzbandstruktur des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ zu der des metallischen V. Stattdessen tauchen Emissionen auf, welche dann mit zunehmender V-Bedeckung wieder verschwinden. Die Spektren von besonderem Interesse sind zur Verdeutlichung gepunktet dargestellt, ebenso sind markante Emissionen durch Buchstaben (A-D) gekennzeichnet. Bereits nach einer nominellen V-Bedeckung von 2 Å hat die

Valenzbandstruktur nichts mehr mit der des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Substrats gemeinsam. Bestimmt wird das Spektrum im Wesentlichen durch drei Emissionen: Die Struktur *A*, knapp oberhalb des Fermi-niveaus, kann auf das $V\ 3d$ -Niveau zurückgeführt werden. Im Vergleich zur entsprechenden Emission der „dicken“ V -Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt ist das Maximum um 0,3 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben, was in Verbindung mit den beiden zusätzlichen Strukturen bei etwa 3,2 eV (*C*) bzw. 4,9 eV (*D*) ein deutlicher Hinweis dafür ist, dass die V -Atome im Oberflächenbereich nicht in einer reinen V -Matrix angeordnet sind. Wie bereits zuvor erläutert wurde, kommt es infolge der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Zersetzung zur Anreicherung des Te an der Oberfläche. Dort liegt dieses nicht in elementarer Form vor, sondern es bildet sich zunächst eine Te -reiche Vanadiumtellurid-Verbindung. Mit dem weiteren Anstieg der V -Schichtdicke und den damit einhergehenden längeren Diffusionswegen verringert sich die Te -Konzentration an der Oberfläche zunehmend, so dass schließlich die Entstehung eines Te -armen Tellurids begünstigt ist. Nach einer nominellen V -Bedeckung von 13 Å sind die zugehörigen Valenzbandemissionen deutlich zu erkennen. Auffällig ist hierbei zum einen die etwas breitere $V\ 3d$ -Linie und zum anderen die prägnante Struktur *B* bei 3,8 eV. Interessanterweise stimmt dieses Valenzbandspektrum ziemlich genau mit dem für den CdTe/V -Kontakt nach einer V -Bedeckung von 8 Å überein (siehe Abbildung 7.18). Offensichtlich reicht die Reaktivität der CdTe/V -Grenzfläche (bei Raumtemperaturabscheidung) nicht aus, um für die zur Bildung des Te -reichen Tellurids notwendige Te -Konzentration an der Oberfläche zu sorgen. Ab dem vorletzten Bedampfungsschritt (70 Å) sind keine Tellurid-Emissionen mehr erkennbar, folglich liegt nur noch metallisches V im Oberflächenbereich vor. Die breite Struktur um 6 eV wurde bereits im Fall der CdTe/V -Grenzfläche beobachtet und auf vorliegende Sauerstoffadsorbate zurückgeführt.

Anhand des Austrittsarbeitsverlaufs in Abbildung 8.6(b) kann unter Berücksichtigung der Valenzbandspektren die Austrittsarbeit der beiden Vanadiumtelluride abgeschätzt werden. Für die Te -reiche Phase ergibt sich so ein Wert von $\Phi_{(V-\text{Te}(\text{Te-reich}))} = 4,78 \pm 0,1$ eV, das Te -arme Tellurid dagegen weist mit $\Phi_{(V-\text{Te}(\text{Te-arm}))} = 4,58 \pm 0,1$ eV eine geringere Austrittsarbeit auf.

b) Verwendung eines $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrates

In Abbildung 8.7 sind die bei der schrittweisen V -Abscheidung auf eine $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Schicht (bei Raumtemperatur) aufgenommenen XP-Spektren dargestellt. Die Präparation des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrats erfolgte durch Bedampfen einer ITO-Probe bei einer Substrattemperatur von 300°C. Verglichen mit der zuvor beschriebenen $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})/V$ -Grenzfläche (siehe Abbildung 8.5) sind keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der bei der Kontaktbildung ablaufenden chemischen Reaktionen zu beobachten. Da dies auch für die Reaktivität der Grenzfläche insgesamt der Fall ist, kann im Gegensatz zu den Erwartungen keine größere chemische Beständigkeit der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Phase festgestellt werden. Die Deposition des V führt zur Zersetzung des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ und der Bildung von V_xTe_y , $\text{Sb}:V$ und elementarem Sb . Durch den anschließenden Heizschritt können allerdings zusätzliche Informationen über die Reaktionsprodukte erzielt werden. So ist für die entsprechende $\text{Te}\ 3d_{5/2}$ -Linie neben einer Rückverschiebung der Bindungsenergie zu kleineren Werten ein erheblicher Intensitätsanstieg ersichtlich. Während die $\text{Sb}\ 3d_{5/2}$ -Linie ebenfalls intensiver wird, fällt das $V\ 2p_{3/2}$ -Signal erheblich ab. Die resultierenden Anpassungen verdeutlichen einen nur noch sehr geringen Beitrag der $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Komponente zur $\text{Sb}\ 3d_{5/2}$ -Emission, wohingegen der Anteil des Sb^0 und insbesondere der der $V:\text{Sb}$ -Legierung erheblich zugenommen hat. Obwohl die bindungsenergetische Lage des Maximums der $\text{Te}\ 3d_{5/2}$ -Linie

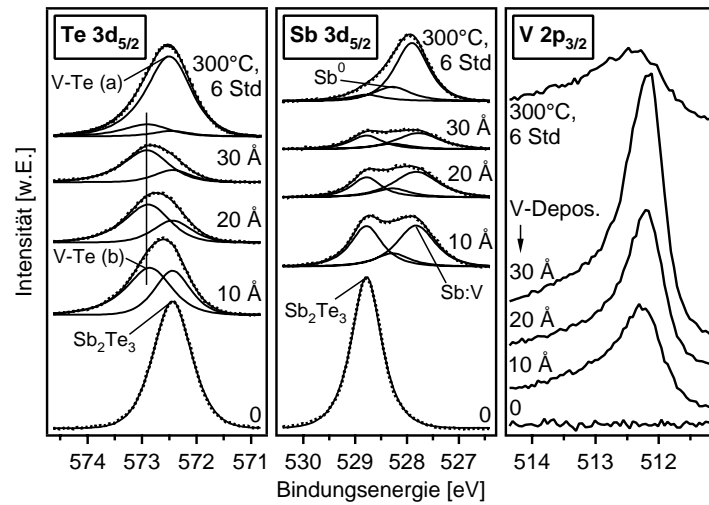


Abbildung 8.7: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrat. Dargestellt sind einerseits die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Emissionen der Sb_2Te_3 -Verbindung mit den resultierenden Anpassungen und andererseits die $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht. Nach der V-Deposition wurde ein zusätzlicher Tempersschritt durchgeführt. V-Te (a) kennzeichnet das Te-reiche, V-Te (b) das Te-arme Vanadiumtellurid.

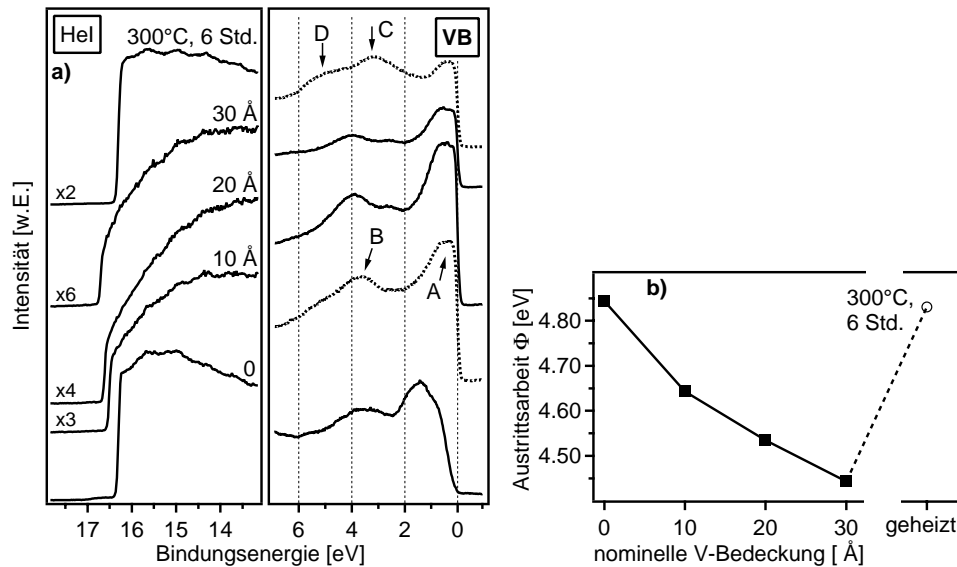


Abbildung 8.8: UP-Spektren (a) und Austrittsarbetsverlauf (b) bei der schrittweisen V-Abscheidung auf ein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrat. Nach dem letzten Depositionsschritt wurde die Probe getempert. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

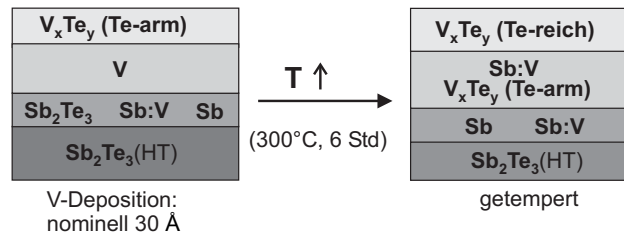


Abbildung 8.9: Schichtaufbau des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})/\text{V}$ -Kontaktes vor und nach einem Temperschritt.

nach dem Tempern etwa im Bereich der Bindungsenergie des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ liegt, kann es sich hierbei um kein $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Signal handeln, da ansonsten auch eine entsprechend intensive Emission im zugehörigen $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Spektrum zu erwarten wäre. Daher bleibt als Erklärung nur eine andere V-Te-Verbindung, welche sich durch eine kleinere Bindungsenergie auszeichnet. Unter Berücksichtigung der $\text{V } 2p_{3/2}$ -Intensitätsabnahme ist zu vermuten, dass es sich hierbei um ein V-armes (bzw. Te-reiches) Tellurid handelt. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert das weiter unten beschriebene Te/V-Referenzexperiment.

Die UP-Spektren in Abbildung 8.8(a) unterstreichen die vorherigen Schlussfolgerungen. Ausgehend von dem anhand der UPS-Messungen in Abbildung 8.6 entwickelten Interpretationsansatz kann ein Verständnis über den Ursprung der während der V-Abscheidung auftretenden charakteristischen Valenzbandemissionen erzielt werden. Nach einer nominellen Bedeckung von 10 Å ist die $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Valenzbandstruktur vollständig verschwunden. Die Bindungsenergie der Struktur B und die Form des $\text{V } 3d$ -Niveaus lassen auf das Vorliegen des Te-armen Tellurids an der Oberfläche mit einer Austrittsarbeit um 4,6 eV schließen (siehe Abbildung 8.8(b)). Die Te-reiche Phase kann im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung 8.6 zunächst nicht beobachtet werden, was auf die relativ große Bedeckung bereits nach dem ersten Aufdampfschritt zurückzuführen ist. Die größere Bindungsenergie der Struktur B in Verbindung mit der gleichzeitigen Intensitätsabnahme sowie der kleineren Austrittsarbeit nach 20 bzw. 30 Å deuten auf eine weitere Te-Verarmung hin, wobei die elektronische Struktur erhalten bleibt. Aus den bereits zuvor erwähnten XRD-Untersuchungen an Pulverproben von Schmidt et al. [281] geht hervor, dass die Edukte Sb_2Te_3 und V bevorzugt miteinander zu V_2Te_3 reagieren. Auch wenn die Festkörpersynthese des Volumenmaterials nur bedingt mit den Vorgängen bei der Grenzflächenbildung zu vergleichen ist, bleibt doch anzunehmen, dass es sich bei der Te-armen Phase aufgrund ihrer Stabilität in den PES-Spektren um V_2Te_3 handeln könnte. Die Entstehung des Te-reichen Tellurids ist offensichtlich bei der Raumtemperaturabscheidung lediglich für sehr geringe V-Bedeckungen begünstigt. Anhand des V-Te-Phasendiagramms lässt sich die Te-reiche Phase als VTe_2 identifizieren.

Die charakteristischen Emissionen D und C im UP-Valenzbandspektrum nach dem Temperschritt verdeutlichen, dass sich an der Oberfläche die Te-reiche Phase (VTe_2) gebildet hat. Diese Erkenntnis wird zudem durch den resultierenden Austrittsarbeitswert um 4,8 eV gestützt.

Durch die Auswertung der PE-Spektren kann auf den in Abbildung 8.9 gezeigten Schichtaufbau vor bzw. nach dem Tempern geschlossen werden. Im Verlauf der V-Abscheidung reichert sich das an der Grenzfläche freigesetzte Te im Oberflächenbereich an und reagiert dort mit dem V zu V_2Te_3 . Die Zersetzung des $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Substrats ist be-

reits nach dem ersten Depositionsschritt weitgehend abgeschlossen, denn das Intensitätsverhältnis der unterschiedlichen $Sb\ 3d_{5/2}$ -Komponenten ändert sich mit größer werdender V-Bedeckung nur noch geringfügig. Aus der gleichmäßigen Abnahme der $Sb\ 3d_{5/2}$ -Intensität während des Aufdampfens kann auf eine Te-Anreicherung an der Oberfläche geschlossen werden. Des Weiteren wird dadurch ersichtlich, dass das Sb_2Te_3 (HT)-Substrat von einer Schicht bedeckt wird, welche sich aus elementarem Sb, Sb:V sowie verbliebenem Sb_2Te_3 zusammensetzt.

Der Tempersschritt bedingt eine völlige Veränderung der zuvor erläuterten Schichtstruktur. Während das gesamte V in irgendeiner Weise mit dem Sb oder dem Te reagiert hat, ist infolge der verstärkten Diffusionsvorgänge eine erhebliche Te-Anreicherung im Oberflächenbereich festzustellen. Durch den V- bzw. den Te-Konzentrationsgradienten bildet sich an der Oberfläche die VTe_2 - und im darunter liegenden Bereich die V_2Te_3 -Phase. Aufgrund der sehr geringen $Sb\ 3d_{5/2}$ -Intensität der Sb_2Te_3 -Komponente ist davon auszugehen, dass sich in der Schicht, welche an das Sb_2Te_3 (HT)-Substrat angrenzt, keine „ Sb_2Te_3 -Reste“ mehr befinden.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die Depositionstemperatur des Sb_2Te_3 keinen Einfluss auf die chemische Beständigkeit der Schichten hat. Diese weisen verglichen mit dem CdTe eine deutlich geringere chemische Resistenz gegenüber dem reaktiven V auf. So wird selbst bei Raumtemperaturabscheidung ein Großteil des Sb_2Te_3 -Substrats infolge der Vanadiumtellurid- sowie der Sb:V-Legierungsbildung spontan zersetzt. Gleichzeitig erklärt dies, weshalb in der Modulfertigung zur Gewährleistung der erforderlichen Langzeitstabilität Sb_2Te_3 -Schichtdicken um 100 nm verwendet werden. Insgesamt zeigen die vorgestellten Ergebnisse, dass die Sb_2Te_3 -Schicht insbesondere im Hinblick auf die typischen Betriebstemperaturen $> 50^\circ\text{C}$ prinzipiell keine geeignete Barriere für die V-Diffusion in den Absorber darstellt und daher die Degradation der Zelle auf lange Sicht nicht verhindern kann. Abgesehen von den schlechten Kontakteigenschaften zum CdTe führen die erforderlichen Sb_2Te_3 -Schichtdicken außerdem zu einem weiteren Anstieg des Serienwiderstandes.

Referenzexperimente

Zur eindeutigen Identifikation der unterschiedlichen Te- und Sb-Komponenten wurde im Rahmen von Referenzexperimenten V direkt auf elementare Te- bzw. Sb-Proben abgeschieden. Die resultierenden Ergebnisse sollen nachfolgend vorgestellt und mit Bezug auf die zuvor erfolgte Interpretation der Spektren diskutiert werden.

a) Die Grenzfläche Sb/V

Die Untersuchung der Sb/V-Grenzfläche erfolgte mit der Zielsetzung die Bindungsenergiewerte der Sb^0 - und Sb:V-Komponente in den $Sb\ 3d_{5/2}$ -Spektren zu verifizieren. In Verbindung mit den ebenfalls zu charakterisierenden Linienprofilen ist dadurch eine exaktere Anpassung der $Sb\ 3d_{5/2}$ -Emissionen in Abbildung 8.5 bzw. 8.7 mit drei sich überlagernden Komponenten möglich. Als Substrat fand die oxidfrei gesputterte Bruchkante eines ex-situ gebrochenen Sb-Schrotkorns ($\varnothing \approx 0,4\text{ mm}$) Verwendung.

In Abbildung 8.10 sind die $Sb\ 3d_{5/2}$ -Linien vor und nach der V-Deposition mit den resultierenden Anpassungen wiedergegeben. Die V-Abscheidung (nominell 6 \AA) bedingt eine Schulter auf der niederenergetischen Seite infolge einer zusätzlichen Komponente. Hierbei kann es sich lediglich um eine Sb:V-Legierung oder eine intermetallische

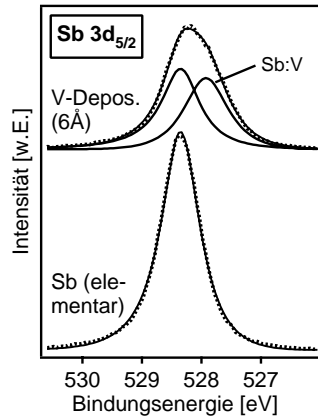


Abbildung 8.10: $Sb 3d_{5/2}$ -Spektren vor und nach der V-Deposition auf ein elementares Sb-Substrat mit den resultierenden Anpassungen.

Verbindung der Form Sb_xV_y handeln. Obwohl in dieser Arbeit stets von der Legierungsbildung ausgegangen wird, ist auch die Entstehung von Sb_xV_y -Phasen nicht auszuschließen, zumal in der Literatur zahlreiche Sb-V-Verbindungen bekannt sind [277]. Die Bindungsenergien des elementaren Sb ($E_{Sb 3d(5/2)}(Sb^0) = 528,35 \pm 0,05$ eV) und des Sb:V ($E_{Sb 3d(5/2)}(Sb:V) = 527,86 \pm 0,05$ eV) dienen ebenso wie die das Linienprofil beschreibenden Parameter (Halbwertsbreite usw.) als Ausgangswerte für die teilweise komplexen Anpassungen.

b) Die Grenzfläche Te/V

In der Literatur finden sich keine thermodynamischen Daten hinsichtlich der Vanadiumtellurid-Bildung. Aus diesem Grund ist es von Interesse, die Reaktivität der Te/V-Grenzfläche direkt, also ohne zusätzliche Elemente wie Sb oder Cd, zu untersuchen. Als Substrat diente eine elementare Te-Schicht, die zunächst auf eine ITO-Probe aufgedampft wurde. Anschließend erfolgte die schrittweise V-Abscheidung bei Raumtemperatur.

Die dabei aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Zunächst zeichnet sich die $Te 3d_{5/2}$ -Emission des Te-Substrats durch eine Bindungsenergie von $E_{Te 3d(5/2)}(Te^0) = 572,98 \pm 0,05$ eV aus. Aus der resultierenden Anpassung nach dem ersten Aufdampfschritt geht hervor, dass das $Te 3d_{5/2}$ -Signal nun überwiegend von einer zusätzlichen Te-Komponente mit kleinerer Bindungsenergie ($E_{Te 3d(5/2)}(VTe_2) = 572,45 \pm 0,05$ eV) stammt. Aufgrund der geringen V-Bedeckung von nominell 3 Å handelt es sich hierbei vermutlich um die Emission des Te-reichen VTe_2 . Diese Annahme wird durch die quantitative Analyse der XP-Spektren bestätigt. So ergibt sich aus den $Te 3d_{5/2}(VTe_2)$ - und $V 2p_{3/2}$ -Intensitäten nach 3 Å unter Berücksichtigung der jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren gemäß Gleichung 5.12 ein Te/V-Verhältnis von 2,3. Gleichzeitig ist die Bindungsenergie der Te^0 -Komponente um 0,1 eV zu größeren Werten verschoben, was auf eine Bandverbiegung im Te-Substrat schließen lässt. Damit kann unter Berücksichtigung des in Abschnitt 6.1.2 eingeführten Wertes für den Abstand des $Te 3d_{5/2}$ -Niveaus vom Valenzbandmaximum ($E_{Te 3d(5/2)} - V_{BM}(Te^0) = 572,76 \pm 0,05$ eV) und der Bandlücke ($E_g(Te^0) = 0,33$ eV) gefolgert werden, dass das Fermi-niveau im Kontaktbereich sehr nahe an das Leitungsbandminimum des elementaren Te heranrückt. Nach dem letzten Depositionsschritt (18 Å) ist das Te^0 nahezu vollständig verschwunden und das Maximum des $Te 3d_{5/2}$ -Signals zu größeren Bindungsenergien verschoben. Dies ist nur mit dem Vorliegen eines anderen Vanadiumtellurids zu erklären. Durch die erhöhte V-Konzentration an der

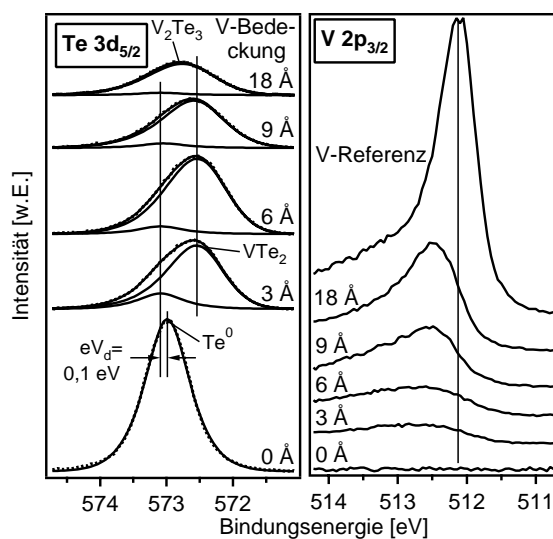


Abbildung 8.11: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein Te-Substrat bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emissionen des Te-Substrats sowie die $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht.

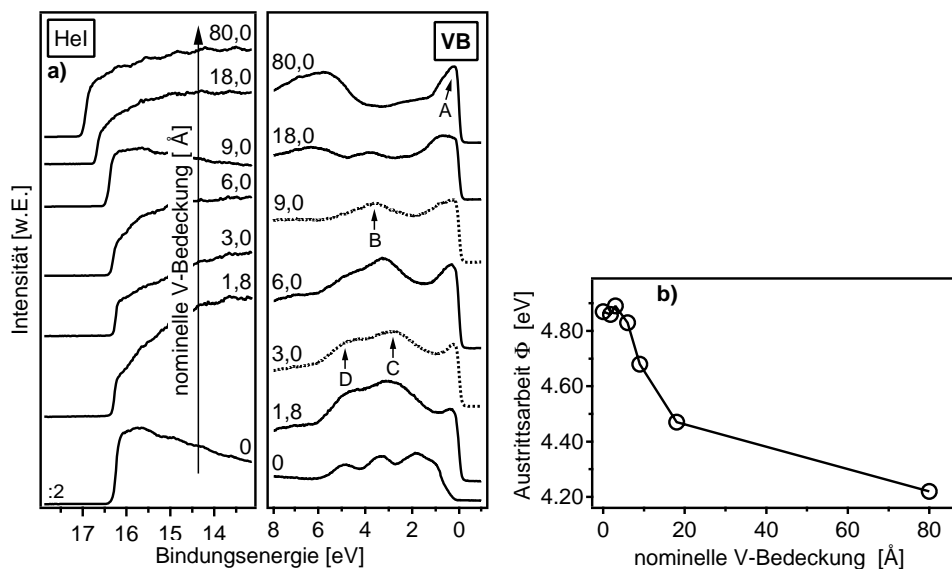


Abbildung 8.12: UP-Spektren (a) und Austrittscharakteristik (b) bei der schrittweisen V-Abscheidung auf elementares Te. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

Oberfläche kann von einer Umwandlung des VTe_2 in das Te-ärmere V_2Te_3 ausgegangen werden, welches eine $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von $E_{\text{Te } 3d(5/2)}(\text{V}_2\text{Te}_3) = 572,76 \pm 0,05 \text{ eV}$ aufweist. Die Stöchiometrie des V_2Te_3 lässt sich nur eingeschränkt durch eine Quantifizierung der XP-Spektren überprüfen, da anhand der Valenzbandstrukturen des zugehörigen UP-Spektrums in Abbildung 8.12(a) deutlich wird, dass bereits elementares V auf der Oberfläche vorliegt. Unter Zugrundelegung des $\text{V } 2p_{3/2}$ -Signals würde damit der V-Anteil bei der Stöchiometriebestimmung überschätzt. Die im Vergleich zum V-Referenzspektrum größeren Bindungsenergiwerte der $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien geben ebenfalls Aufschluss darüber, dass die V-Atome nicht in metallischer Form gebunden sind. Da nach einer nominellen V-Bedeckung von 80 \AA aus messtechnischen Gründen keine XP-Spektren aufgenommen werden konnten, lassen sich keine Aussagen über das Segregationsverhalten des Te treffen.

Im Verlauf der V-Deposition treten in den zugehörigen UP-Valenzbandspektren (siehe Abbildung 8.12(a)) Veränderungen auf, die weitgehend mit denen in Abbildung 8.6(a) übereinstimmen. Ausgehend von der Valenzbandstruktur des elementaren Te sind bereits nach einer nominellen V-Bedeckung von 3 \AA die charakteristischen Emissionen *D* und *C* des VTe_2 zu beobachten. Mit zunehmender V-Konzentration werden diese Strukturen durch die Emission *B* ersetzt, welche in Verbindung mit dem relativ breiten $\text{V } 3d$ -Niveau (*A*) auf das Vorliegen der V_2Te_3 -Phase hindeutet. Nach einer nominellen V-Bedeckung von 80 \AA liegt an der Oberfläche metallisches V vor. Der Austrittsarbeitsverlauf in Abbildung 8.12(b) bestätigt sowohl die zuvor angegebenen Werte für VTe_2 und V_2Te_3 als auch die für elementares Te bzw. V.

8.2.2 Die $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Grenzfläche

Im Rahmen der XRD-Untersuchungen von Abken et al. [285] an $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Schichten konnten selbst bei erhöhten Temperaturen keinerlei Anzeichen auf chemische Reaktionen festgestellt werden. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist dieses Ergebnis verwunderlich, immerhin weisen die beiden im binären Mo-Te-Phasendiagramm [277] vorkommenden Mo-Telluride MoTe_2 und Mo_3Te_4 mit $\Delta H_f^0 = -19,2$ bzw. $-38,9 \text{ kcal/mol}$ [285] durchaus ausreichende Bildungsenthalpien auf. Ein Grund für die vergleichsweise geringe Reaktivität des $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Kontaktes stellt vermutlich die fehlende Triebkraft für die Sb:Mo-Legierungsbildung ($\Delta H_{\text{sol}}(\text{Sb:Mo}) = +19,8 \text{ kcal/mol}$ [255]) dar. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass im Mo-Sb-Phasendiagramm [277] eine stabile intermetallische Verbindung der Form Mo_3Sb_7 auftritt, für welche jedoch keine thermodynamischen Daten verfügbar sind.

Zur Verifizierung der Erkenntnisse aus der Literatur wurden XRD-Messungen an kompletten Solarzellen der Firma ANTEC durchgeführt. Abbildung 8.13 zeigt die Röntgendiffraktogramme für eine Probe mit (a) sowie eine ohne Sb_2Te_3 -Zwischenschicht (b). Anhand der Reflexpositionen aus der JCPDS-Datenbank für Pulverproben können die zu beobachtenden Reflexe identifiziert werden. Neben den zu erwartenden CdTe -, Te -, Mo - und Sb_2Te_3 -Beugungsmaxima sind in beiden Diffraktogrammen auch Reflexe ersichtlich, die zweifelsfrei von der Verbindung MoTe_2 stammen. Ein Beispiel hierfür ist der intensivste (103)-Reflex bei $35,2^\circ$. Gleichzeitig finden sich keine Hinweise für das Vorliegen der Mo_3Te_4 -Phase.

Die Entstehung eines Mo-Tellurids an der $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Grenzfläche ist offenbar nicht mit den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur zu vereinbaren. Jedoch zeigt der direk-

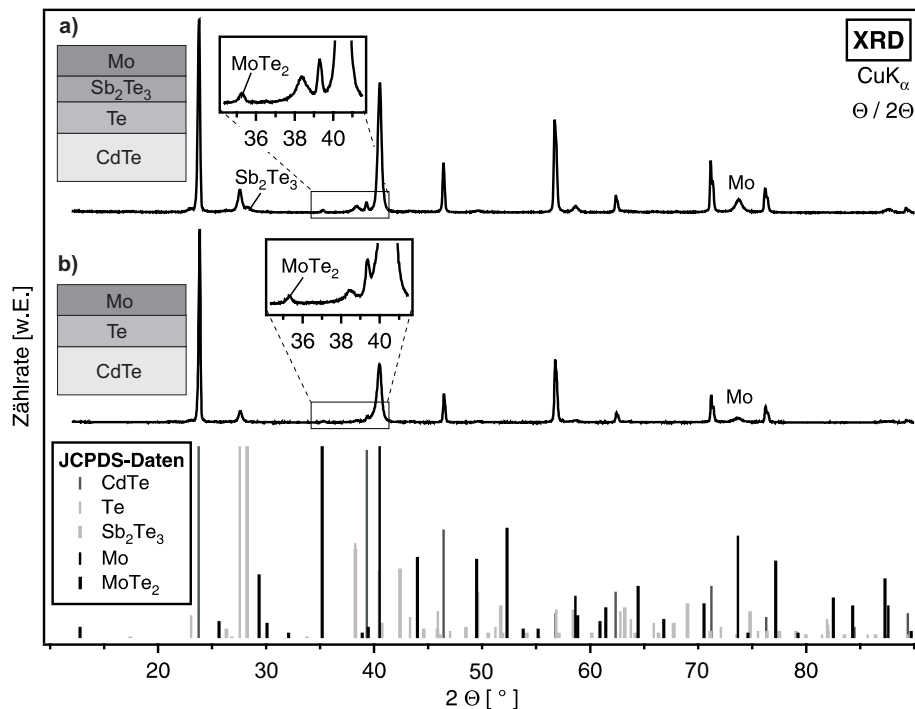


Abbildung 8.13: Röntgendiffraktogramme von CdTe-Solarzellen mit (a) bzw. ohne Sb_2Te_3 -Zwischenschicht (b). Die ebenfalls eingezeichneten Reflexpositionen der unterschiedlichen Verbindungen stammen aus der JCPDS-Datenbank für Pulverproben.

te Vergleich der Messungen, dass auch das von Abken et al. [285] bei 573 K aufgenommene Diffraktogramm den charakteristischen (103)-Reflex des MoTe_2 aufweist. Folglich besteht keine Diskrepanz zu den eigenen Ergebnissen. Obwohl die geringe Intensität der MoTe_2 -Beugungsmaxima auf eine mäßige Reaktivität der $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ - bzw. Te/Mo -Grenzfläche schließen lässt, sind ergänzende PES-Modellexperimente zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die absehbare zukünftige technologische Bedeutung des $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Kontakts, anzustreben.

8.3 Thermische und chemische Stabilität von Sb_2Te_3 : Gezielte Eindiffusion von Sb-Atomen

Nachdem bereits in Abschnitt 8.2 gezeigt wurde, dass die Sb_2Te_3 -Zwischenschicht lediglich eine sehr geringe chemische Resistenz gegenüber Metallen aufweist, soll nachfolgend auch die thermische Stabilität des Sb_2Te_3 untersucht werden. Möglicherweise könnte die zu erwartende Zersetzung sogar von Vorteil für die Rückkontakteigenschaften sein. So setzt die Realisierung von auf Tunnelkontakten beruhenden, verlustarmen Rückkontakten eine gezielte p-Dotierung des CdTe voraus, um nicht kleine, sondern schmale Barrieren zu erzeugen. Das Ziel dieser Versuchsreihe bestand also auch darin, die p-Dotierung des CdTe im Kontaktbereich zum Metall durch die gezielte Eindiffusion von Sb-Atomen, welche auf Te-Plätzen akzeptorartig wirken (siehe Abbildung 4.5), zu erhöhen. Einen Überblick über die zahlreichen diesbezüglichen Arbeiten in der Literatur wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 vermittelt. Ebenso findet sich dort eine detaillierte Erläuterung der

generellen Schwierigkeiten bei der Herstellung p-dotierten CdTe. Die Dotierung des CdTe kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen: Zum einen durch den die CdTe-Synthese begleitenden Einbau der Dotanden, was beispielsweise mit Hilfe einer zusätzlichen Quelle zu bewerkstelligen ist [42] und zum anderen durch die nachträgliche Eindiffusion der Dotieratome. Dabei muss gewährleistet werden, dass die Dotanden auf den richtigen Gitterplätzen sitzen. Während dies beim simultanen Einbau durch die gezielte Einstellung von Stöchiometrieabweichungen erfolgen kann, bietet der spätere Einbau diesbezüglich keine Möglichkeiten. Diesem Nachteil steht die deutlich einfachere Umsetzbarkeit gegenüber, da Koverdampfungsexperimente aufgrund der zahlreichen empirisch zu optimierenden Einflussgrößen einen enormen experimentellen und zeitlichen Aufwand erfordern. So zeigten Lee et al. [286, 287] im Rahmen elektrischer Messungen, dass sich beispielsweise durch die gezielte Eindiffusion von Li-Atomen ins CdTe vor der Abscheidung des eigentlichen metallischen Au-Rückkontaktes ein sehr niedriger Kontaktwiderstand verwirklichen lässt. Jedoch verhindert die rasche Degradation dieses Kontaktes infolge der hohen Beweglichkeit des Li im CdTe-Gitter seine technologische Verwendung.

Die im Rahmen der nachfolgend beschriebenen PES-Experimente verwendeten CdTe-Schichten wurden zuvor mittels PVD abgeschieden. Neben der direkten Deposition elementaren Sb auf die CdTe-Oberfläche kann vermutlich auch eine Sb_2Te_3 -Schicht als „Sb-Quelle“ dienen. Zur Eindiffusion der Akzeptoren ist es allerdings erforderlich, die Proben einem nachträglichen Temperschritt zu unterziehen. Im Falle des Sb_2Te_3 sollten die hohen Temperaturen außerdem die erforderliche Zersetzung der Sb_2Te_3 -Verbindung ermöglichen, wobei dieser Prozess, wie bereits in Abschnitt 8.2.1 ausführlich beschrieben wurde, durch das zusätzliche Angebot elementaren V gefördert werden kann. Die gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich der chemischen und thermischen Stabilität des Sb_2Te_3 in Verbindung mit der Eindiffusion von Sb-Atomen sollen nachfolgend vorgestellt werden.

8.3.1 Tempern von CdTe/ Sb_2Te_3 -Kontakten

Die XP-Spektren in Abbildung 8.14 stammen von einer CdTe-Probe (PVD), die zunächst mit einer dünnen Sb_2Te_3 -Schicht (nominell 30 Å) bedampft und im Anschluss bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde. Obwohl sich bei $T_S = \text{RT}$ die strukturell unbekannte Sb_2Te_3 -Raumtemperaturphase ($\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$) ausbildet, wird im Folgenden nicht zwischen den beiden Sb_2Te_3 -Phasen unterschieden, da in den Abschnitten 8.1 und 8.2 keine signifikanten chemischen oder elektronischen Diskrepanzen festgestellt werden konnten. Infolge der Sb_2Te_3 -Deposition wird im CdTe-Substrat eine Bandverbiegung hervorgerufen, wodurch sich die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Spektren um 0,13 eV zu kleineren Bindungsenergien verschieben. Trotz der ungewöhnlich hohen n-Dotierung des unbedampften CdTe-Substrats ($E_{\text{VBM}}(\text{CdTe}) = 0,93 \pm 0,05 \text{ eV}$) ergibt sich damit in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 8.1 bezüglich der Barrierenhöhe an der CdTe/ Sb_2Te_3 -Grenzfläche ein Wert von $\Phi_B = 0,80 \pm 0,1 \text{ eV}$. Nach dem ersten Temperschritt (300°C, 1,5 Std) ist die $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Emission als Folge einer zusätzlichen Komponente auf der niederenergetischen Seite deutlich verbreitert. Die resultierenden Anpassungen verdeutlichen, dass neben dem Sb_2Te_3 auch elementares Sb vorliegt. Offenbar hat sich das Sb_2Te_3 teilweise zersetzt. Dabei kann das Te^0 aufgrund des höheren Dampfdrucks sublimieren, während das Sb^0 zurückbleibt [244]. Dieser Effekt wird durch die Betrachtung der Intensitäten der CdTe-Emissionen vor und nach dem Heizen untermauert. So bleibt die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Intensität nahezu konstant, während sich die der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emission nahezu verdoppelt. Die gleichzeitige Abnahme des $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Signals um ca. 30 % deutet

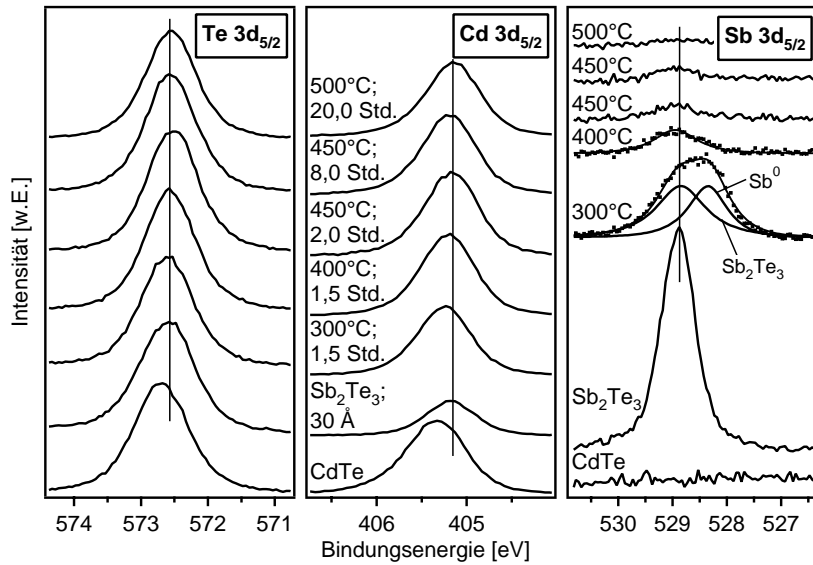


Abbildung 8.14: XP-Spektren einer CdTe-Probe (PVD), die zunächst mit einer dünnen Sb₂Te₃-Schicht bedeckt und im Anschluss bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurde. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - sowie die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien des CdTe-Substrats und andererseits die $Sb\ 3d_{5/2}$ -Emissionen der aufgedampften Sb₂Te₃-Schicht mit den resultierenden Anpassungen.

darauf hin, dass das Sb⁰ zumindest teilweise in das Substrat eindiffundiert. Die CdTe-Linien erfahren gleichzeitig eine Verschiebung um 0,08 eV zu größeren Bindungsenergien. Die Ursache hierfür stellt sehr wahrscheinlich die Koexistenz von Sb₂Te₃ und elementaren Sb an der CdTe-Oberfläche dar. Im Vergleich zum CdTe/Sb₂Te₃-Kontakt weist die CdTe/Sb-Grenzfläche eine signifikant größere Barrierenhöhe auf ($\Phi_B = 0,97 \pm 0,1$ eV, siehe Tabelle 7.3). Offensichtlich stellt der gemessene Wert von $\Phi_B = 0,88 \pm 0,1$ eV eine Überlagerung aus den beiden Barrierenhöhen dar. Gestützt wird diese Annahme durch die allmähliche Rückverschiebung der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie infolge der anschließenden Temperschrte. Bei Temperaturen $> 350^\circ\text{C}$ besteht auch für das Sb⁰ eine größere Sublimationswahrscheinlichkeit, was erklärt, warum das $Sb\ 3d_{5/2}$ -Signal überwiegend vom verbliebenen Sb₂Te₃ ausgeht. Obwohl das Sb₂Te₃ nach dem letzten Heizschritt nahezu vollständig verschwunden ist, stellt sich wieder die für den CdTe/Sb₂Te₃-Kontakt typische Barrierenhöhe ein.

Trotz der vollständigen Zersetzung der Sb₂Te₃-Schicht auf der CdTe-Oberfläche und der damit einhergehenden Sb⁰-Eindiffusion wird offenbar keine erhöhte p-Dotierung des CdTe erreicht. Jedoch kann allein unter Verwendung der PES nicht auf das Vorliegen eines dem Löchertransport entgegenwirkenden Kontaktes geschlossen werden. Der Grund hierfür ist in Abbildung 8.15 veranschaulicht. Bedingt durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit ist keine Unterscheidung zwischen einer Bandverbiegung (a) und einer Flachbandsituation (b) im CdTe-Substrat möglich. Dazu wären ergänzende Oberflächenphotospannungsmessungen erforderlich, wo im Falle einer durch Oberflächenzustände verursachten Bandverbiegung infolge der zusätzlichen Beleuchtung oder Kühlung des Substrats eine Bindungsenergieverschiebung zu beobachten wäre [79, 256]. Neben diesen Untersuchungen ist auch der schwerpunktmäßige Einsatz elektrischer Charakterisierungsmetho-

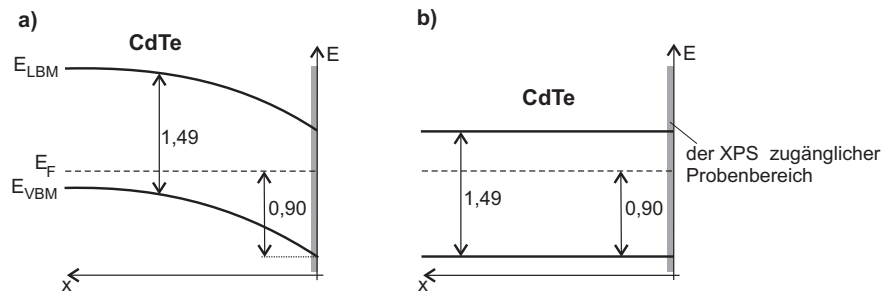


Abbildung 8.15: Veranschaulichung des der XPS zugänglichen Probenbereiches. Dabei ist keine Unterscheidung zwischen einer Bandverbiegung (a) und einer Flachbandsituation (b) im CdTe-Substrat möglich.

den wie z.B. Strom-Spannungs-Messungen sinnvoll. So ist es durchaus vorstellbar, dass die Sb-Eindiffusion eine hohe p-Dotierung des CdTe-Volumenmaterials und somit gemäß Gleichung 2.3 eine sehr schmale Raumladungszone bedingt. Dadurch könnte trotz der großen Barriere an der Grenzfläche der Transport der Löcher mittels quantenmechanischem Tunneln erfolgen. Dies würde auch erklären, weshalb die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführte Li-Eindiffusion (PE-Spektren nicht gezeigt) ähnlich große Barrierenhöhen ergab, obwohl Lee et al. [286, 287] für den CdTe:Li/Au-Kontakt sehr geringe Kontaktwiderstände nachweisen konnten. Die Aufklärung der Dotiereigenschaften des CdTe-Absorbers ist eine der Schlüsselfragen auf dem Gebiet der CdTe-Dünnschichtsolarzellenforschung. Derartige Untersuchungen gehen jedoch weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und werden mittlerweile in einem umfangreichen Projekt an der Uni Jena bearbeitet.

8.3.2 Tempern von CdTe/ Sb_2Te_3 /V-Kontakten

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Eindiffusion der Sb-Atome zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Erreichen einer höheren p-Dotierung darstellt. So könnte beispielsweise die bei den zuvor gewählten Präparationsbedingungen nicht auszuschließende parallele Eindiffusion von Te^0 -Atomen dem erforderlichen Einbau der Sb-Atome auf Te-Plätzen entgegenwirken. Zur Vermeidung eines solchen Effektes ist es erstrebenswert, das elementare Te an der CdTe-Oberfläche zu binden. Dies kann beispielsweise durch die Reaktion mit V-Atomen zu V_xTe_y erfolgen. In Abschnitt 8.2 konnte gezeigt werden, dass das V bereits bei Raumtemperatur heftig mit dem Sb_2Te_3 reagiert. Obwohl in der Modulfertigung die Sb_2Te_3 -Schichtdicke im Bereich 100 nm liegt, ist zu erwarten, dass mit zunehmender Alterung irgendwann der Punkt erreicht wird, wo sich die Pufferschicht komplett zersetzt hat und damit an der Grenzfläche zum CdTe bzw. Te ein Gemisch aus unterschiedlichen Verbindungen vorliegt. Daher ist es schon allein unter dem Aspekt der Zelldegradation sinnvoll, die chemischen und elektronischen Auswirkungen dieses Extremfalls zu untersuchen.

In Abbildung 8.16 sind XP-Spektren dargestellt, die im Verlauf der Präparation einer CdTe/ Sb_2Te_3 /V-Schichtfolge mit anschließenden Temperschritten aufgenommen wurden. Vor der Sb_2Te_3 -Deposition ergibt sich hinsichtlich der Fermi-niveau-Position in der Bandlücke des CdTe-Substrats (PVD) ein Wert von $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 0,80 \pm 0,05$ eV. Unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Barrierenhöhe an der CdTe/ Sb_2Te_3 -Grenzfläche

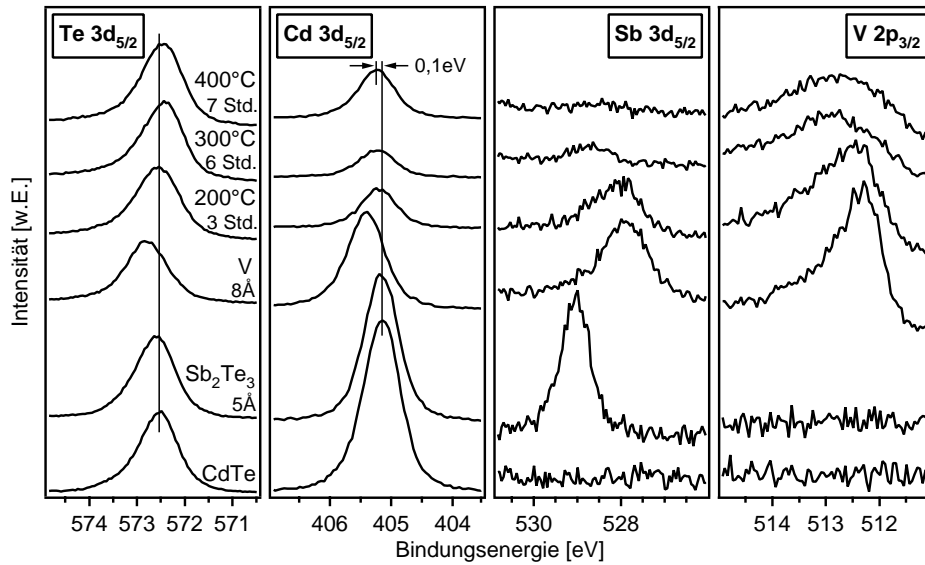


Abbildung 8.16: XP-Spektren im Verlauf der Präparation einer CdTe/Sb₂Te₃/V-Schichtfolge mit anschließenden Temperschritten. Dargestellt sind zum einen die *Te 3d_{5/2}*- und die *Cd 3d_{5/2}*-Linien des CdTe-Substrats und zum anderen die *Sb 3d_{5/2}*- sowie die *V 2p_{3/2}*-Emissionen der aufgedampften Sb₂Te₃- bzw. V-Schicht.

($\Phi_B = 0,82 \pm 0,1$ eV) ist es nicht verwunderlich, dass im vorliegenden Fall durch die Sb₂Te₃-Bedeckung (5 Å) keine Bandverbiegung im CdTe induziert wird und die *Cd 3d_{5/2}*-Emission daher eine konstante Bindungsenergie aufweist. Im Gegensatz dazu bedingt die V-Abscheidung eine Verschiebung der *Cd 3d_{5/2}*-Bindungsenergie um 0,25 eV zu größeren Werten. Durch diese Bandverbiegung ergibt sich an der Grenzfläche eine Barriere für den Löchertransport von $\Phi_B = 1,05 \pm 0,1$ eV, was gut mit dem ermittelten Wert für den CdTe/V-Kontakt ($\Phi_B = 1,07 \pm 0,1$ eV, siehe Tabelle 7.3) übereinstimmt. Zwar kann diese Bindungsenergieverschiebung infolge der anschließenden Temperung größtenteils rückgängig gemacht werden, es verbleibt allerdings nach dem letzten Heizschritt (400°C) im Vergleich zum unbehandelten CdTe-Substrat ein *Cd 3d_{5/2}*-Bindungsenergieunterschied von etwa 0,1 eV und somit eine dementsprechend größere Barriere.

Die *Sb 3d_{5/2}*-Emission ist nach der V-Deposition deutlich zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Zudem lässt die breite, asymmetrische Linienform die Existenz von mindestens zwei Komponenten vermuten. Unter Zugrundelegung der Erkenntnisse aus Abschnitt 8.2 ist davon auszugehen, dass diese Emissionen von elementarem Sb sowie einer Sb:V-Legierung stammen. Durch den Tempersschritt bei 200°C nimmt die Intensität der Sb⁰-Komponente zu Lasten des Sb:V-Signals auf der niederenergetischen Seite zu. Die anschließende 300°C-Temperaturbehandlung führt zu einer erheblichen *Sb 3d_{5/2}*-Intensitätsabnahme, wobei sich die verbliebene Emission aus der Überlagerung der Sb⁰- und der Sb₂Te₃-Komponente zusammensetzt. Nach dem letzten Heizschritt bei 400°C ist kein *Sb 3d_{5/2}*-Signal mehr ersichtlich.

Die *V 2p_{3/2}*-Emission weist nach der V-Deposition eine Bindungsenergie auf, die gegenüber der des metallischen V ($E_{V 2p(3/2)}(V^0) = 512,10 \pm 0,05$ eV) um ca. 0,15 eV zu größeren Werten verschoben ist. Damit ergibt sich bezüglich der Bindungsenergie und des Linienprofils eine weitgehende Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum in Abbildung 8.5 nach einer V-Bedeckung von 13 Å. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass

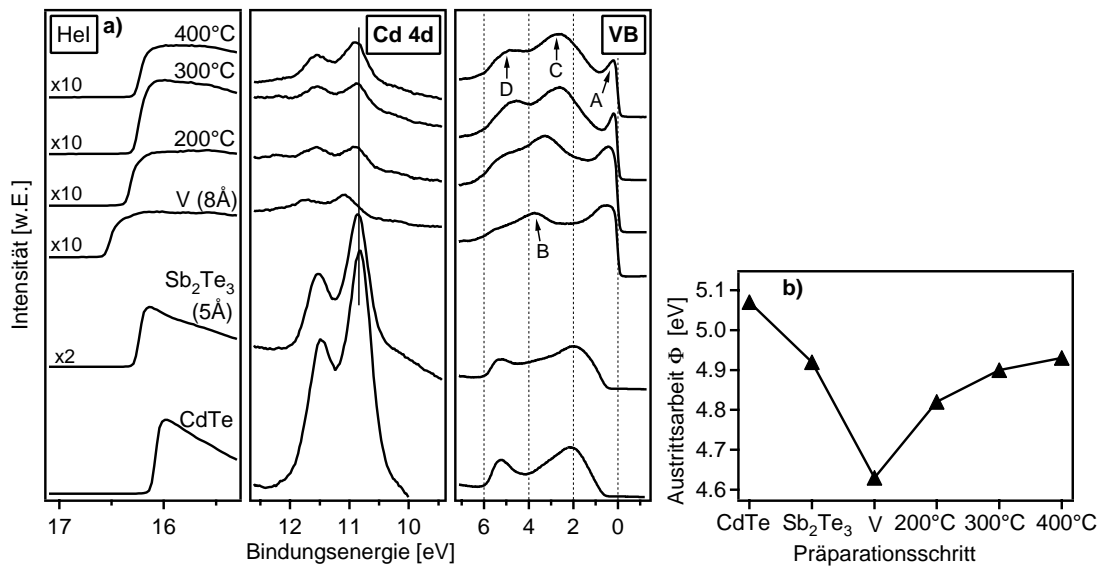


Abbildung 8.17: UP-Spektren (a) und Austrittsarbetsverlauf (b) bei der Präparation einer $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{V}$ -Schichtfolge mit anschließenden Temperschritten. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkontinua, die $\text{Cd } 4d$ -Niveaus und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

es sich dabei um die Emission eines Te-armen Vanadiumtellurids (vermutlich V_2Te_3) handelt. Ebenso entspricht die sehr breite Linienform nach den letzten beiden Temperschritten den $\text{V } 2p_{3/2}$ -Spektren in Abbildung 8.5 für Bedeckungen $< 4 \text{ Å}$, was die Entstehung von VTe_2 vermuten ließe. Damit könnte auch das zuvor beschriebene Verschwinden des Sb:V-Signals in den $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -Spektren zu erklären sein, da bei den hohen Temperaturen die Bildung des Tellurids gegenüber der Sb:V-Legierung begünstigt ist. Für das ebenfalls freiwerdende Sb^0 besteht die Möglichkeit ins CdTe zu diffundieren oder gegebenenfalls auch zu sublimieren. Somit ist die Zunahme der $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Intensität nach dem letzten Heizschritt mit der verringerten Schichtdicke auf dem CdTe -Substrat zu erklären.

Die obigen Erkenntnisse werden durch die Betrachtung der in Abbildung 8.17(a) wiedergegebenen UP-Spektren sowie des resultierenden Austrittsarbetsverlaufs in Abbildung 8.17(b) gestützt. So sind für die $\text{Cd } 4d$ -Emissionen die gleichen Bindungsenergieverschiebungen wie bei den zuvor beschriebenen $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien ersichtlich. Darüber hinaus ermöglicht der Vergleich mit den Valenzbandspektren in Abbildung 8.6(a) einerseits und den dazugehörigen Austrittsarbeiten in Abbildung 8.6(b) andererseits die eindeutige Identifikation der unterschiedlichen Phasen. Das Valenzbandspektrum nach der Sb_2Te_3 -Abscheidung setzt sich aus CdTe - und Sb_2Te_3 -Emissionen zusammen, welche jedoch nach der anschließenden V-Deposition vollständig verschwunden sind. Die energetische Lage und die Form der Valenzbandstrukturen verdeutlichen, dass an der Oberfläche kein metallisches V vorliegt. Stattdessen lässt die charakteristische Emission B bei etwa 3,8 eV in Verbindung mit der breiten V $3d$ -Linie knapp oberhalb des Fermi-niveaus auf die Entstehung des Tellurids V_2Te_3 schließen. Dies wird zudem durch die festzustellende Austrittsarbeit um 4,6 eV bestätigt. Die Temperung bedingt erneut ein vollständig verändertes Valenzbandspektrum. Dabei sind bereits nach dem ersten Heizschritt die das Valenzband des Tellurids VTe_2 prägenden Emissionen A, C und D zu beobachten. Gleichzeitig ergibt

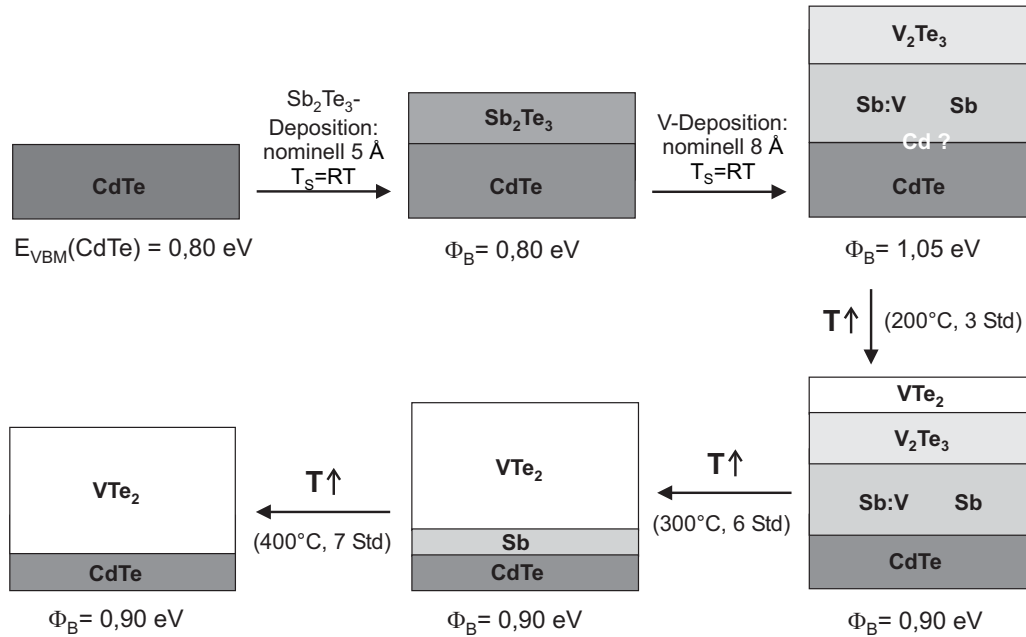


Abbildung 8.18: Schematischer Aufbau der CdTe/Sb₂Te₃/V-Schichtfolge nach der Abscheidung ($T_S = \text{RT}$) sowie verschiedenen Temperschritten.

sich ein kontinuierlicher Anstieg der Austrittsarbeit, die schließlich mit 4,93 eV einen für VTe₂ typischen Wert erreicht.

Der in Abbildung 8.18 gezeigte schematische Schichtaufbau nach erfolgter Abscheidung des Sb₂Te₃ und V bei $T_S = \text{RT}$ sowie verschiedenen Temperschritten basiert auf den Erkenntnissen, die durch die Auswertung der PE-Spektren erzielt wurden. Dabei werden Einflüsse infolge etwaigen Inselwachstums vernachlässigt. Insgesamt zeichnet sich die untersuchte CdTe/Sb₂Te₃/V-Schichtfolge durch eine starke Reaktivität aus. Die ablaufenden chemischen Reaktionen bewirken bereits bei Raumtemperatur die nahezu vollständige Zersetzung des Sb₂Te₃. Nach der Schichtabscheidung liegt zunächst ein Phasengemisch bestehend aus elementarem Sb und einer Sb:V-Legierung vor. Außerdem entsteht das Vanadiumtellurid V₂Te₃ im Oberflächenbereich. Aufgrund der Reaktivität des V ist zu vermuten, dass sich auch das CdTe-Substrat im Grenzflächenbereich partiell zersetzt und infolgedessen elementares Cd vorliegt. Obwohl in den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Spektren die Cd⁰-Komponente wegen der geringen chemischen Verschiebung nicht von der des CdTe zu unterscheiden ist, kann die resultierende Barrierenhöhe von $\Phi_B = 1,05 \pm 0,1 \text{ eV}$ als Beleg für das Vorliegen elementaren Cd an der Grenzfläche zum Cd angesehen werden (siehe Kapitel 7). Infolge der anschließenden Temperung bei 200°C ist die Entstehung des Te-reicheren VTe₂ an der Oberfläche begünstigt. Die Bereitstellung des dazu erforderlichen Te erfolgt offenbar durch eine weitere Zersetzung des CdTe-Substrats und die Diffusion zur Oberfläche. Es ist anzunehmen, dass das hierbei ebenfalls freiwerdende Cd⁰ bei diesen Temperaturen sublimieren kann [244]. Dies würde auch die Verringerung der Barrierenhöhe auf einen Wert von $\Phi_B = 0,90 \pm 0,1 \text{ eV}$ erklären. Durch den Heizschritt bei 300°C wandelt sich das V₂Te₃ vollständig in VTe₂ um. Gleichzeitig löst sich die Sb:V-Legierung auf, wobei ein Großteil des Sb in das CdTe-Substrat eindiffundiert. Im zugehörigen $Sb\ 3d_{5/2}$ -Spektrum ist zu erkennen, dass neben dem Sb⁰ auch ein geringer Anteil Sb₂Te₃ an der Grenzfläche zum CdTe

vorliegt. Nach dem letzten Tempersschritt bei 400°C ist das gesamte Sb^0 durch Eindiffusion ins CdTe oder Sublimation verschwunden. Somit liegt ein CdTe/VTe_2 -Kontakt vor, dessen Barrierenhöhe ($\Phi_B = 0,90 \pm 0,1 \text{ eV}$) jedoch signifikant größer als der in Abschnitt 7.4.1 für die entsprechende Grenzfläche bestimmte Wert ist. Über die Ursache hierfür kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. So bleiben vermutlich trotz der Temperaturbehandlung Spuren elementaren Sb , Cd oder auch Sb_2Te_3 an der Grenzfläche zurück, die zusätzliche Grenzflächenzustände und somit Fermi-level-pinning hervorrufen können. Des Weiteren können V -Atome, die auf substitutionellen Gitterplätzen ins CdTe -Gitter eingebaut werden, ebenfalls als tiefe Störstellen wirken [288–291]. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist wegen der Oberflächenempfindlichkeit von PES-Messungen keine Aussage hinsichtlich der Auswirkungen der Diffusionsprozesse auf die Dotierung möglich.

8.4 Abschließende Bewertung der Sb_2Te_3 -Zwischenschicht

Die zuvor beschriebenen Experimente verdeutlichen, dass sich das Sb_2Te_3 im Vergleich zum CdTe durch eine wesentlich geringere chemische und thermische Beständigkeit auszeichnet. Auch durch die Sb_2Te_3 -Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen ist keine Verbesserung dieser Eigenschaften zu erreichen. So reagiert das Sb_2Te_3 bereits bei Raumtemperatur infolge der Tellurid- und Legierungsbildung heftig mit reaktiven Metallen wie V . Im Fall des für photovoltaische Anwendungen besonders bedeutenden Metalls Mo konnten entgegen bisheriger Erkenntnisse aus der Literatur ebenfalls Grenzflächenreaktionen beobachtet werden. Unter dem Aspekt der Langzeitstabilität stellt die Sb_2Te_3 -Zwischenschicht damit keine geeignete Diffusionsbarriere dar. Stattdessen übernimmt vermutlich die mit Hilfe des nasschemischen Ätzschrittes präparierte elementare Te -Schicht diese Funktion, indem dort Metallatome wie z.B. V , Sb oder Cd , die in Richtung der Absorberschicht diffundieren, durch die Entstehung von Telluriden gebunden werden. Bereits bei Temperaturen um 300°C setzt die Zersetzung des Sb_2Te_3 ein, was insbesondere für die längerfristig angestrebte Umsetzung der Substrat-Konfiguration von Bedeutung ist, da hierbei für den nachfolgenden CSS-Prozess eine Temperaturbeständigkeit von mindestens 500°C gewährleistet sein muss. Abgesehen von den schlechten Kontakteigenschaften zum CdTe führen die aufgrund der geringen chemischen und thermischen Beständigkeit erforderlichen Sb_2Te_3 -Schichtdicken um 100 nm zu einer Vergrößerung des Serienwiderstandes. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass sich die Sb_2Te_3 -Zwischenschicht nicht positiv auf die Solarzeleigenschaften auswirken kann. Im Zuge der Weiterentwicklung der CdTe -Dünnschichtsolarzelle sollte daher auf deren Verwendung verzichtet werden.

8.5 Die Heterogrenzfläche CdTe/ZnTe

Die Vorzüge der Verwendung einer ZnTe -Zwischenschicht wurden bereits in Abschnitt 4.2 ausführlich erläutert. Perspektivisch bietet die Realisierung des Konzepts der $\text{p}/\text{i}/\text{n}$ -Struktur in Form einer $\text{n-CdS}/\text{i-CdTe}/\text{p-ZnTe}/\text{Metall}$ -Schichtfolge sicherlich eine vielversprechende Alternative zur Herstellung effizienter, kostengünstiger CdTe -Solarzellen. Die größte Herausforderung dabei stellt vermutlich die Präparation von ZnTe -Schichten mit ausreichender p -Dotierung dar. Im Rahmen der von Späth [292] im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt angefertigten Diplomarbeit konnte für ZnTe:N -

Schichten, welche durch reaktives Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, ein Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau von $E_{VBM}(\text{ZnTe}) = 0,48 \text{ eV}$ erreicht werden. Verglichen mit den entsprechenden Werten für undotierte ZnTe-Schichten, die entweder durch thermisches Verdampfen ($E_{VBM}(\text{ZnTe}) = 0,75 \text{ eV}$) oder Kathodenzerstäubung ($E_{VBM}(\text{ZnTe}) = 0,86 \text{ eV}$ [292]) abgeschieden wurden, ist demzufolge eine deutlich höhere p-Dotierung ersichtlich. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die angestrebte Prozessoptimierung das Potenzial zur Erreichung der erforderlichen Dotierung birgt. Ausserdem könnte der simultane Einbau plasmaangeregter Stickstoff-Atome während der PVD-Abscheidung der ZnTe-Schichten eine interessante Alternative darstellen. Neben der Dotierung sind natürlich auch die Eigenschaften der beiden Grenzflächen CdTe/ZnTe sowie ZnTe/Metall von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund sollen nachfolgend diesbezügliche Untersuchungen vorgestellt und diskutiert werden.

Die Bandanpassung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche lässt aus theoretischen Erwägungen eine geringe Valenzbanddiskontinuität erwarten (siehe Abschnitt 4.2), womit eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung des ZnTe als Zwischenschicht bei der Rückkontaktbildung erfüllt ist. Mit experimentellen Werten für den Valenzbandsprung im Bereich 0-0,1 eV ergab sich zudem gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie [117, 120, 124, 292]. Allerdings wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 darauf hingewiesen, dass die Bandanpassung von Halbleiter-Heterogrenzflächen maßgeblich von den jeweiligen Gegebenheiten an der Grenzfläche (strukturelle Dipole, chemische Reaktionen, Gitterverzerrungen, etc.) abhängt. In den bisher veröffentlichten PES-Studien fanden ausschließlich einkristalline CdTe-Substrate Verwendung. Dabei ergab sich für die CdTe(111)/ZnTe-Grenzfläche ein Valenzbandsprung von $\Delta E_{VB} = 0,10 \text{ eV}$ [117], während für den CdTe(100)/ZnTe-Kontakt ein Wert von $\Delta E_{VB} = 0,00 \text{ eV}$ [124] ermittelt werden konnte. Dabei ist zu beachten, dass neben den unterschiedlichen Orientierungen des CdTe-Substrats auch verschiedene Abscheidebedingungen gewählt wurden. Zwar erfolgte die ZnTe-Deposition in beiden Fällen durch thermisches Verdampfen, jedoch variierten die Substrattemperaturen um 300°C . Unter dem Gesichtspunkt der Verwendbarkeit von CdTe/ZnTe-Kontakten in der CdTe-Dünnschichtsolarzelle erscheint es somit zwingend erforderlich, auch die Bandanpassung zwischen den technologisch relevanten polykristallinen CdTe- und ZnTe-Schichten zu bestimmen. Duc et al. [117] vermuten, dass im Gegensatz zur gitterangepassten CdTe/HgTe-Grenzfläche für die CdTe/ZnTe-Schichtfolge das Kommutativitätsprinzip (siehe Gleichung 2.8) nicht erfüllt ist und begründen dies mit dem relativ großen Gitterkonstantenunterschied von 6,5%. In den entsprechenden PES-Untersuchungen von Duc et al. [117] wurde zwar für den CdTe(111)/ZnTe- bzw. ZnTe(111)/CdTe-Kontakt ein Unterschied von etwa 0,05 eV beobachtet, allerdings wagen die Autoren aufgrund möglicher experimenteller Ungenauigkeiten keine eindeutige Schlussfolgerung. Zur Verifizierung dieser Frage wurden in dieser Arbeit auch CdTe-Schichten auf zuvor präparierte polykristalline ZnTe-Substrate abgeschieden. Die zugehörigen Spektrenserien sowie deren Auswertung finden sich im Anhang (siehe Abschnitt 11.3). Allerdings sollen die resultierenden Erkenntnisse bei der nachfolgenden Diskussion Berücksichtigung finden.

In Abbildung 8.19 sind die im Verlauf der sukzessiven ZnTe-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = \text{RT}$ aufgenommenen XP-Spektren wiedergegeben. Die Temperatur der zum Verdampfen des ZnTe verwendeten Effusionsquelle betrug 610°C . Hierfür konnte mit dem Schwingquarz eine Verdampfungsrate von etwa $2 \text{ \AA}/\text{min}$ ermittelt werden. Die Spektren der verschiedenen Rumpfniveaulinien von Substrat und aufgedampfter

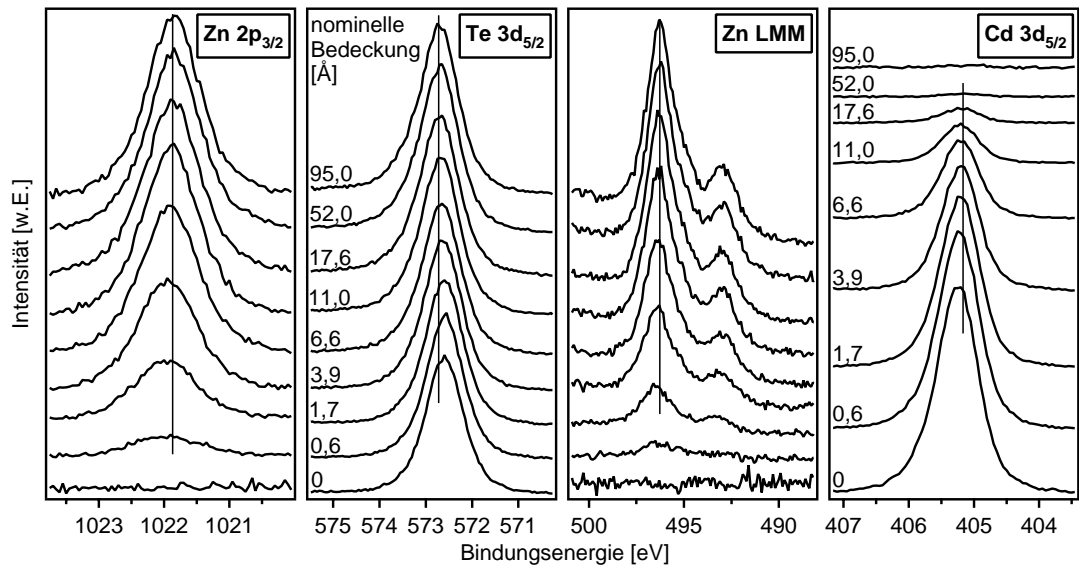


Abbildung 8.19: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen ZnTe-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = RT$. Dargestellt sind die $Zn\ 2p_{3/2}$ -, die $Te\ 3d_{5/2}$ -, die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien sowie die $Zn\ LMM$ -Auger-Emission.

Schicht lassen keine zusätzlichen Komponenten erkennen, welche auf Reaktionen oder Interdiffusionsprozesse im Kontaktbereich schließen ließen. Dies ist unter dem Gesichtspunkt der Thermodynamik nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, dass die beiden II-VI-Halbleiter CdTe ($\Delta H_f^0 = -24,1$ kcal/mol) und ZnTe ($\Delta H_f^0 = -28,5$ kcal/mol) vergleichbare Bildungsenthalpienwerte besitzen [254]. Bei höheren Abscheidetemperaturen ist die Entstehung einer Mischphase der Form $Cd_{1-x}Zn_xTe$ mit einer Bandlücke $E_g > 1,49$ eV nicht auszuschließen [125]. Allerdings ergaben sich für CdTe/ZnTe-Kontakte, wo das ZnTe mittels Magnetron-Sputtern bei $T_S = 400^\circ C$ auf CdTe-Substrate (PVD) abgeschieden wurde, keine Hinweise bezüglich einer erhöhten Reaktivität der Grenzfläche [292].

Während die Intensitäten der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien infolge der ZnTe-Bedeckung kontinuierlich abnehmen, erfahren die der $Zn\ 2p_{3/2}$ -Emissionen, ebenso wie die der $Zn\ LMM$ -Auger-Übergänge einen Intensitätsanstieg in der gleichen Weise. Die in Abbildung 8.20 gezeigte Auftragung der normierten $Cd\ 3d_{5/2}$ - und $Zn\ 2p_{3/2}$ -Intensitäten als Funktion der nominellen ZnTe-Schichtdicke lässt Frank-van der Merwe-Wachstum vermuten. Bei umgekehrter Reihenfolge der Grenzflächenbildung ist das gleiche Schichtwachstumsverhalten festzustellen (siehe Abbildung 11.12). Das $Te\ 3d_{5/2}$ -Signal erfährt durch die ZnTe-Deposition keine Veränderung, da in beiden Halbleitern der Te-Anteil gleich groß ist.

Die mit Hilfe von Anpassungen ermittelten Bindungsenergieverläufe der $Cd\ 3d_{5/2}$ - und $Zn\ 2p_{3/2}$ -Linien sind in Abbildung 8.21 dargestellt. Aus der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie des unbedampften CdTe-Substrats ($E_{Cd\ 3d(5/2)}(CdTe) = 405,26 \pm 0,05$ eV) ergibt sich ein Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau von $E_{VBM}(CdTe) = 0,86 \pm 0,05$ eV. Infolge der ZnTe-Deposition kommt es zu einer Verschiebung um 0,05 eV zu kleineren Bindungsenergien, was auf eine Bandverbiegung im CdTe-Substrat zurückzuführen ist. Die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emission weist nach einer Depositionszeit von 52 min nur noch eine sehr geringe Intensität auf, weshalb hierfür kein Bindungsenergiewert angegeben werden kann.

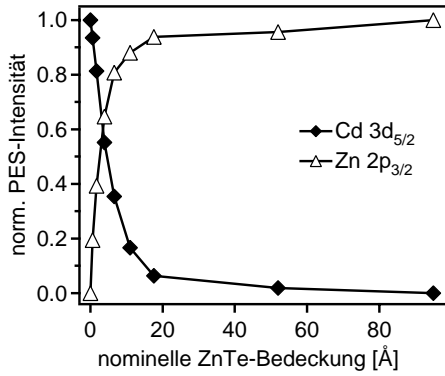


Abbildung 8.20: Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer ZnTe-Schicht auf CdTe.

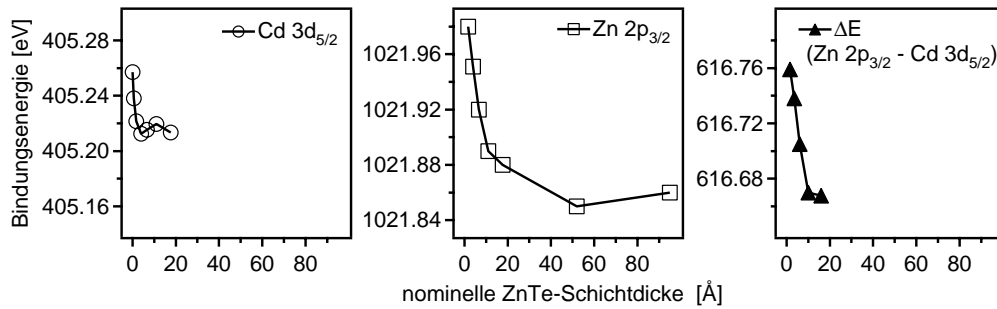


Abbildung 8.21: Verlauf der $Cd 3d_{5/2}$ - und $Zn 2p_{3/2}$ -Bindungsenergien sowie die resultierende Bindungsenergie Differenz ($\Delta E_{Zn 2p_{3/2} - Cd 3d_{5/2}}$) bei der schrittweisen ZnTe-Deposition auf CdTe.

Unter Zugrundelegung einer modellhaften Kontaktbildung ist für die $Zn 2p_{3/2}$ -Emissionen die gleiche Bindungsenergieänderung zu erwarten, woraus sich für den ebenfalls in Abbildung 8.21 eingezeichneten Verlauf der Bindungsenergie Differenz $\Delta E_{Zn 2p_{3/2} - Cd 3d_{5/2}}$ ein konstanter Wert ergeben sollte. Allerdings verringert sich die $Zn 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie um 0,13 eV, wodurch die resultierenden Bindungsenergie Differenzen um bis zu 0,08 eV voneinander abweichen. Dieser Effekt wird vermutlich durch Gitterverspannungen in der aufwachsenden ZnTe-Schicht verursacht, welche die elektronische Struktur im Kontaktbereich beeinflussen. So konnten bereits Rioux et al. [124] mittels RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) nachweisen, dass das ZnTe im unmittelbaren Kontaktbereich zunächst sehr verspannt aufwächst. Erst ab Schichtdicken um 16 Å ermöglichen zusätzliche Versetzungen eine allmähliche Relaxation des Gitters.

Trotz der nicht konstant verlaufenden Bindungsenergie Differenz in Abbildung 8.21 erscheint es sinnvoll, den Valenzbandsprung ΔE_{VB} für die CdTe/ZnTe-Schichtfolge zu ermitteln, da die Schwankung nicht allzu groß ist. Zur Berechnung von ΔE_{VB} gemäß Gleichung 5.15 ist es einerseits erforderlich, einen Wert für die Bindungsenergie Differenz zu bestimmen. Als Mittelwert ergibt sich im vorliegenden Fall eine Bindungsenergie Differenz von $\Delta E_{Zn 2p_{3/2} - Cd 3d_{5/2}} = 616,71 \pm 0,05$ eV. Andererseits muss der Abstand des $Zn 2p_{3/2}$ -Niveaus vom Valenzbandmaximum bekannt sein. Dazu wurde wie schon zuvor beim CdTe von mehreren ausreichend dicken ZnTe-Schichten jeweils die energetische Lage des Valenzbandmaximums E_{VBM} sowie die Bindungsenergie der $Zn 2p_{3/2}$ -Emission ermittelt. Aus den Differenzen kann damit für das ZnTe im Mittel ein Abstand von $E_{Zn 2p(3/2)}^{VBM}(ZnTe) = 1021,16 \pm 0,05$ eV berechnet werden. Der entsprechende Wert für das

$Cd\ 3d_{5/2}$ -Niveau im CdTe ($E_{Cd\ 3d(5/2)}^{VBM}(CdTe) = 404,40 \pm 0,05\text{ eV}$) wurde bereits zuvor eingeführt. Unter Verwendung dieser Größen ergibt sich im Fall des CdTe/ZnTe-Kontakts ein um $0,05\text{ eV}$ höhergelegenes Valenzbandmaximum des ZnTe.

Der Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau wird beim ZnTe in Analogie zum CdTe (siehe Tabelle 7.2) von den jeweiligen Präparationsbedingungen beeinflusst. Trotzdem kann für dicke ZnTe-Schichten, die durch thermisches Verdampfen bei Raumtemperatur auf unterschiedliche Substrate (TCO, CdTe) abgeschieden wurden, ein Wert von $E_{VBM}(ZnTe) = 0,76 \pm 0,08\text{ eV}$ angegeben werden.

Für die Schichtabscheidung in umgekehrter Reihenfolge zeigen die resultierenden Bindungsenergieverläufe (siehe Abbildung 11.13) einen ähnlichen Trend. So wird auch hier im ZnTe-Substrat eine relativ kleine Bandverbiegung ($0,05\text{ eV}$) induziert, während für die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien der aufgedampften CdTe-Schicht eine etwas höhere Bindungsenergieverschiebung ($0,10\text{ eV}$) ersichtlich ist. Daraus resultiert ebenfalls ein nicht konstanter Verlauf der Bindungsenergie-differenz, allerdings ist im Vergleich zur CdTe/ZnTe-Grenzfläche eine geringere Abnahme ($0,05\text{ eV}$) dieses Wertes festzustellen. Unter Zugrundelegung einer mittleren Bindungsenergie-differenz von $\Delta E_{Zn\ 2p_{3/2} - Cd\ 3d_{5/2}} = 616,66 \pm 0,05\text{ eV}$ kann für die ZnTe/CdTe-Schichtfolge eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{VB} = +0,10 \pm 0,1\text{ eV}$ bestimmt werden, wobei das positive Vorzeichen anzeigt, dass das Valenzbandmaximum des ZnTe oberhalb des des CdTe liegt. Duc et al. [117], die in ihrer XPS-Studie zur Bestimmung der Bandanpassung die Bindungsenergie-differenz des $Cd\ 4d_{5/2}$ - und des $Zn\ 3d$ -Niveaus verwendeten, konnten für die CdTe/ZnTe- und die ZnTe/CdTe-Grenzfläche Valenzbandsprünge von $+0,13$ bzw. $+0,08\text{ eV}$ feststellen. Generell erscheint jedoch die Verwendung der von Duc et al. [117] gewählten Emissionslinien bei der Auswertung unvorteilhaft, da einerseits deren Intensität infolge des niedrigen Anregungsquerschnitts sehr gering ist und andererseits Hybridisierungseffekte zu berücksichtigen sind. Im Vergleich zu den Untersuchungen von Duc et al. [117] ist für die eigenen Messungen von einem kleineren experimentellen Fehler auszugehen. Die geringfügige Diskrepanz zwischen den Valenzbandsprüngen des CdTe/ZnTe- und des ZnTe/CdTe-Kontaktes scheint demnach eine Folge der individuellen Eigenschaften beider Grenzflächen zu sein. Dennoch lassen die gewonnenen Erkenntnisse darauf schließen, dass das Kommutativitätsprinzip für diese Materialkombination generell erfüllt ist, da der Unterschied zwischen den beiden Werten auch durch den Messfehler ($\pm 0,1\text{ eV}$) abgedeckt wird.

In Abbildung 8.22(a) sind die zugehörigen UP-Spektren dargestellt. Mit zunehmender Bedampfungszeit geht die charakteristische Valenzbandstruktur des CdTe allmählich in die des ZnTe [262] über. Die $Zn\ 3d_{5/2}$ -Emission weist nach dem letzten Aufdampfschritt eine Bindungsenergie von $E_{Zn\ 3d(5/2)}(ZnTe) = 10,13 \pm 0,05\text{ eV}$ auf und ist damit gegenüber der $Cd\ 4d_{5/2}$ -Linie um $0,85\text{ eV}$ zu kleineren Werten verschoben. Aufgrund der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung ($\Delta E_{SB}^{Zn\ 3d}(ZnTe) = 0,28 \pm 0,02\text{ eV}$) können die beiden $Zn\ 3d$ -Linien nicht aufgelöst werden. Dies erschwert die Auswertung, zumal die Emissionen in den UP-Spektren ohnehin nicht durch Gauss-Lorentz-Profilfunktionen beschrieben werden können. In Abbildung 8.22(b) sind die aus der bindungsenergetischen Lage der Sekundärelektronenkanten bestimmten Austrittsarbeiten als Funktion der Aufdampfzeit dargestellt. Während das CdTe-Substrat zunächst eine Austrittsarbeit von $\Phi_{CdTe} = 5,05 \pm 0,05\text{ eV}$ aufweist, ist im Verlauf der ersten beiden Depositionsschritte zunächst ein Anstieg auf $5,11\text{ eV}$ ersichtlich. Ursächlich hierfür ist die Bandverbiegung im CdTe, durch die sich alle Bänder relativ zum Fermi-niveau verschieben. Dabei ist die Ver-

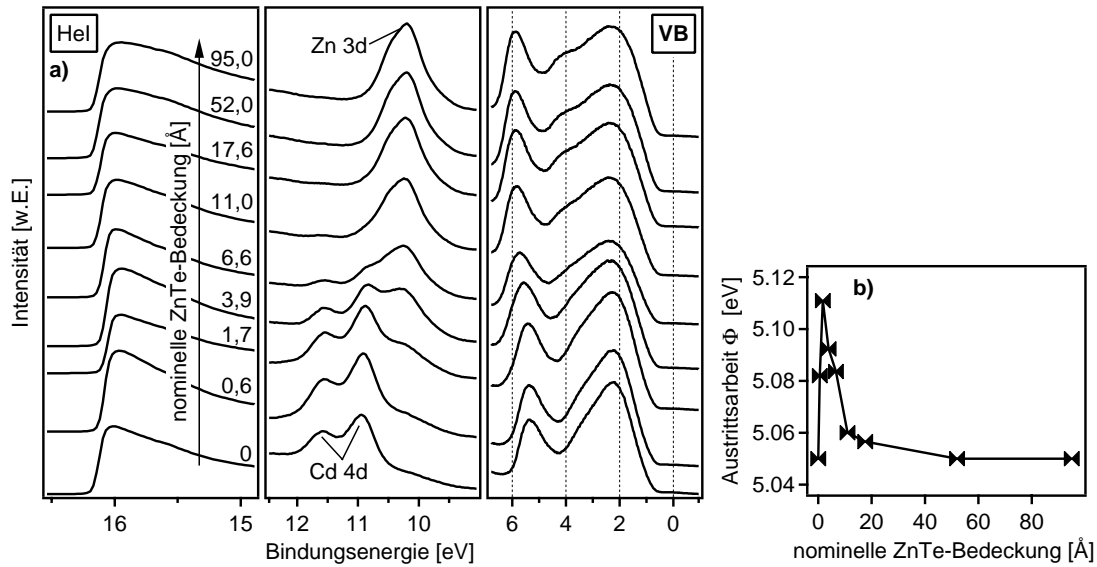


Abbildung 8.22: UP-Spektren (a) und Austrittsarbeitsverlauf (b) bei der schrittweisen ZnTe-Deposition auf CdTe. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die $Cd\ 4d$ -Niveaus und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

ringierung der Rumpfniveau-Bindungsenergien mit einem äquivalenten Anstieg der Austrittsarbeit verbunden. Mit zunehmender Schichtdicke werden die UP-Spektren mehr und mehr von den ZnTe-Emissionen bestimmt. Da sich das CdTe und ZnTe durch identische Austrittsarbeiten auszeichnen, verringert sich diese ab dem dritten Aufdampfschritt und erreicht somit schließlich für die dicke ZnTe-Schicht einen Wert von $\Phi_{ZnTe} = 5,05 \pm 0,05$ eV. Unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Fermi-niveau-Position in der Bandlücke des ZnTe ($E_{VBM}(ZnTe) = 0,76$ eV) ergibt sich demzufolge eine Ionisierungsenergie von $I(ZnTe) = 5,81 \pm 0,1$ eV, was gut mit dem Literaturwert (5,76 eV [293]) übereinstimmt.

Unter Verwendung der zuvor erörterten Kenngrößen kann das Bandenergiediagramm für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche erstellt werden (siehe Abbildung 8.23). Die Bandanpassung zeichnet sich in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der Literatur durch eine kleine Valenzbanddiskontinuität ($\Delta E_{VB} = 0,05 \pm 0,1$ eV) aus. Somit birgt dieser Kontakt keine zusätzliche Barriere für den Löchertransport und eignet sich gut für die Verwendung bei der Rückkontaktbildung. Jedoch verdeutlicht Abbildung 8.23 ebenso, dass das Problem der Ohm'schen Kontaktierung damit zwar verlagert, aber noch längst nicht gelöst ist.

8.6 ZnTe/Metall - Kontakte

Obwohl im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, dass die CdTe/ZnTe-Bandanpassung kein Problem für die Funktion der CdTe-Dünnschichtsolarzelle darstellen sollte, bleiben zwei weitere Problemfelder, die zukünftig zu bearbeiten sind: Die p-Dotierung des ZnTe sowie der ZnTe/Metall-Kontakt. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Präparation von ZnTe-Schichten ausreichend hoher p-Dotierung derzeit im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt untersucht wird [292]. Darüber hinaus sollen

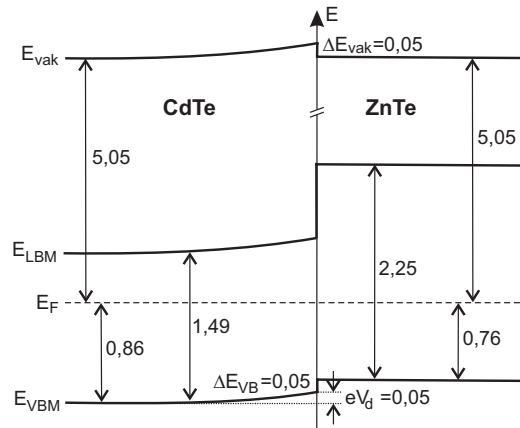


Abbildung 8.23: Resultierendes Bandenergiendiagramm für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche.

unterschiedliche ZnTe/Metall-Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für die Rückkontaktbildung überprüft werden. Dazu ist es erforderlich, die chemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Grenzflächen mit Hilfe der PES systematisch zu erfassen und die Ergebnisse durch elektrische Charakterisierungsmethoden wie z.B. I-V-Messungen zu verifizieren.

Die mit der sukzessiven Abscheidung der Metalle Ag, Pt, In und Al auf ZnTe(110)-Substrate bei $T_S = RT$ verbundene Grenzflächenbildung wird in der Literatur bereits detailliert beschrieben [104, 106, 294]. Durch das Fermi-level-pinning ergeben sich dabei für alle ZnTe/Metall-Kontakte Barrierenhöhen (für den Löchertransport) $> 0,65$ eV, wobei die Grenzflächenchemie im Wesentlichen identisch zu der entsprechender CdTe/Metall-Kontakte (siehe Abschnitt 7) ist. Die Tendenz zum Fermi-level-pinning und die damit einhergehenden Barrierenhöhen wurden inzwischen durch elektrische Messungen an unterschiedlichen ZnTe/Metall-Kontakten (In, Ag, Al, Cu) bestätigt [295]. Ohm'sches Verhalten konnte dagegen durch die Abscheidung und nachfolgende Temperung unterschiedlicher Metallschichtfolgen (z.B. Ni/Ti/Pt/Au [296], Pd/Pt/Au [297]) erreicht werden. Als Ursache für die geringen Kontaktwiderstände dieser Systeme werden chemische Reaktionen an der ZnTe/Metall-Grenzfläche vermutet, welche die Bildung von Metall-Telluriden zur Folge haben. ZnTe/Au-Kontakte, die durch Magnetron Sputtern bei $T_S = RT$ präpariert wurden, wiesen zunächst ein ausgeprägtes Sperrverhalten auf, allerdings führte ein anschließender Heizschritt zu einer Ohm'schen Strom-Spannungs-Charakteristik [298]. Geringe Kontaktwiderstände konnten zudem durch die nasschemische Badabscheidung von Pd, Pt oder Au-Schichten erzielt werden [299].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst der ZnTe/V-Kontakt unter Verwendung der PES untersucht. Die resultierenden Erkenntnisse sollen nachfolgend vorgestellt und diskutiert werden. Bei der abschließenden Beurteilung sollen auch die Ergebnisse weiterer ZnTe/Metall-Grenzflächen Berücksichtigung finden, die inzwischen auf der Basis dieser ersten Messungen durchgeführt worden sind [292].

Abbildung 8.24 zeigt die im Verlauf der sukzessiven V-Abscheidung auf ein ZnTe-Substrat bei $T_S = RT$ aufgenommenen XP-Spektren. Aus der $Zn\ 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie der unbedampften ZnTe-Probe und dem im vorherigen Abschnitt eingeführten Abstand des $Zn\ 2p_{3/2}$ -Niveaus zum Fermi-niveau ($E_{Zn\ 2p(3/2)}^{VBM}(ZnTe) = 1021,16 \pm 0,05$ eV) ergibt sich hinsichtlich der Dotierung des ZnTe ein Wert von $E_{VBM}(ZnTe) = 0,72 \pm 0,05$ eV. Durch

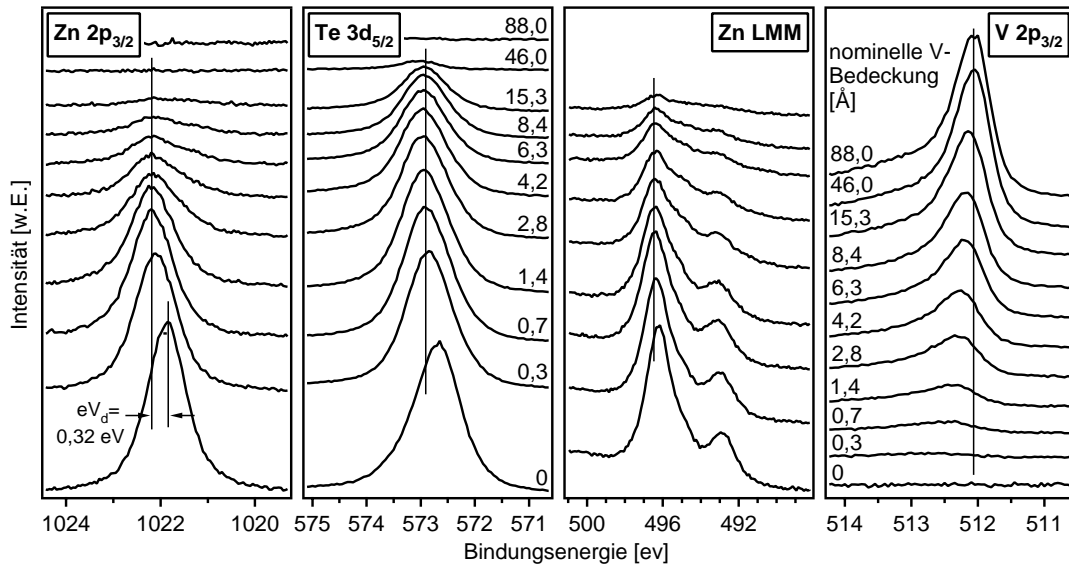


Abbildung 8.24: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ein ZnTe-Substrat (PVD) bei $T_S = \text{RT}$. Dargestellt sind einerseits die $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -, die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Linien sowie die Zn LMM -Auger-Emission des ZnTe und andererseits die $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht.

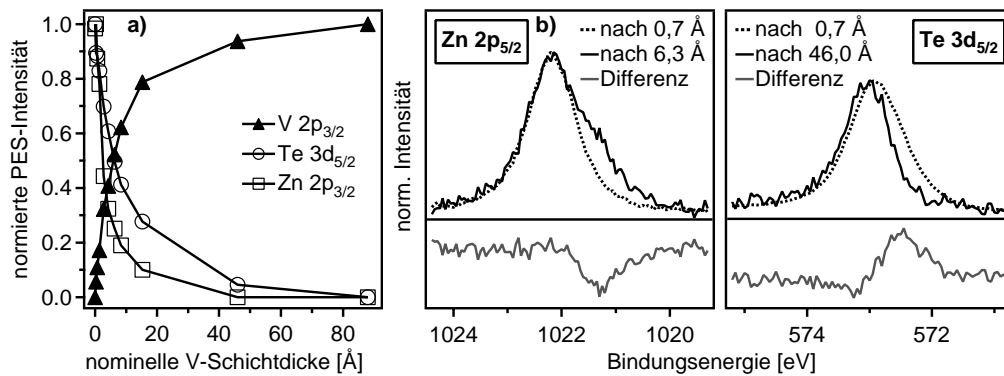


Abbildung 8.25: Verlauf der normierten PES-Intensitäten (a) sowie $\text{Zn } 2p_{3/2}$ - und $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Differenzspektren (b) bei der schrittweisen V-Abscheidung auf ZnTe. Die Differenzspektren setzen sich jeweils aus den Emissionen nach einer nominellen V-Bedeckung von 0,7 und 46,0 Å bzw. 0,7 und 6,3 Å zusammen.

die V-Deposition verschieben sich die Rumpfniveaulinien des ZnTe um 0,32 eV zu größeren Bindungsenergien. Die dafür ursächliche Bandverbiegung hat sich nach einer nominellen V-Bedeckung von 0,7 Å voll ausgebildet. Damit ergibt sich für den ZnTe/V-Kontakt mit $\Phi_B = 1,04 \pm 0,1$ eV eine ähnlich große Barriere wie für die CdTe/V-Grenzfläche ($\Phi_B = 1,07 \pm 0,1$ eV). Weder die Betrachtung der ZnTe-Photoemissionslinien, noch die der gezeigten Auger-Emission liefert Anzeichen auf deutlich verschobene Komponenten infolge auftretender Grenzflächenreaktionen. Im Gegensatz dazu weisen die $V 2p_{3/2}$ -Linien wie schon bei der V-Abscheidung auf CdTe (siehe Abbildung 7.15) zunächst eine größere Bindungsenergie (ca. 0,4 eV) und ein signifikant breiteres Linienprofil auf. Dies kann entweder auf den Cluster-Size-Effekt oder die Entstehung eines Vanadiumtellurids zurückgeführt werden. Mit zunehmender V-Bedeckung verschieben sich die $V 2p_{3/2}$ -Emissionen kontinuierlich zu kleineren Bindungsenergien, so dass nach dem letzten Depositionsschritt, der eine „geschlossene“ V-Schicht erzeugt, der charakteristische Bindungsenergiewert für metallisches V ($E_{V 2p(3/2)}(V^0) = 512,10 \pm 0,05$ eV) erreicht ist.

Die Intensitätsverläufe in Abbildung 8.25(a) lassen näherungsweise auf schichtförmiges Wachstum der aufgedampften V-Schicht schließen, was dem Vorliegen des Cluster-Size-Effektes widerspricht. Die stärkere Intensitätsabnahme des $Zn 2p_{3/2}$ -Signals ist die Folge zweier sich überlagernder Effekte: Einerseits bedingt die größere $Zn 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie im Vergleich zur $Te 3d_{5/2}$ -Emission eine größere Oberflächenempfindlichkeit und damit eine stärkere Abschwächung des PES-Signals mit zunehmender Schichtdicke. Die Tatsache, dass die $Zn 2p_{3/2}$ -Intensität bereits nach einer nominellen V-Bedeckung von 15,3 Å sehr gering ist und nach 46 Å sogar gegen null geht, während die des $Te 3d_{5/2}$ -Niveaus nach wie vor um 10 % des Ausgangswertes erreicht, kann jedoch nicht allein durch die verschiedenen Austrittstiefen der Photoelektronen erklärt werden (siehe Abbildung 5.10). Demzufolge sind die Intensitätsverläufe als Indiz für auftretende Grenzflächenreaktionen zu werten.

Die zuvor anhand des Verlaufs der $V 2p_{3/2}$ -Bindungsenergien sowie der PES-Intensitäten abgeleitete Vermutung auftretender chemischer Reaktionen im Kontaktbereich wird durch die in Abbildung 8.25(b) wiedergegebenen Differenzspektren bestätigt. Diese Darstellungsform ermöglicht es, selbst geringe chemische Verschiebungen zu erkennen. So ist die $Te 3d_{5/2}$ -Linie nach einer nominellen V-Bedeckung von 0,7 Å zum einen gegenüber der nach 46, Å um 0,15 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben, zum anderen ist eine geringere Halbwertsbreite ersichtlich. Dies lässt in Verbindung mit der leicht asymmetrischen Profilform darauf schließen, dass an der unmittelbaren Grenzfläche eine andere Komponente vorliegen muss, die sich durch metallische Leitfähigkeit auszeichnet. Hierfür kommen lediglich V-Te-Verbindungen in Frage. Anhand 8.11 konnte für das V_2Te_3 eine $Te 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von $E_{Te 3d(5/2)}(V_2Te_3) = 572,76 \pm 0,05$ eV bestimmt werden. Obwohl die Bindungsenergie der $Te 3d_{5/2}$ -Emission im vorliegenden Fall etwas größer ist (um 573 eV), kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um V_2Te_3 handelt. Die größere Bindungsenergie könnte die Folge von Stöchiometrieabweichungen sein.

Die $Zn 2p_{3/2}$ -Linie dagegen weist nach einer nominellen V-Bedeckung von 6,3 Å im Vergleich zur Schicht nach 0,7 Å eine Schulter auf der niederenergetischen Seite auf. Aus dem Differenzspektrum geht klar hervor, dass im $Zn 2p_{3/2}$ -Spektrum zwei Komponenten auftreten. Bei der höherenergetischen Komponente handelt es sich um die Emission des ZnTe-Substrats, während die andere im Grunde nur von elementarem Zn stammen kann, welches infolge der Reaktion des ZnTe mit dem V zwangsläufig entstehen muss. Zwar finden sich in der Literatur für Zn^0 verschiedene $Zn 2p_{3/2}$ -Bindungsenergiewerte im Bereich 1021,8 - 1022,1 eV [206, 259, 300, 301], allerdings sind diese allesamt kleiner als die Bin-

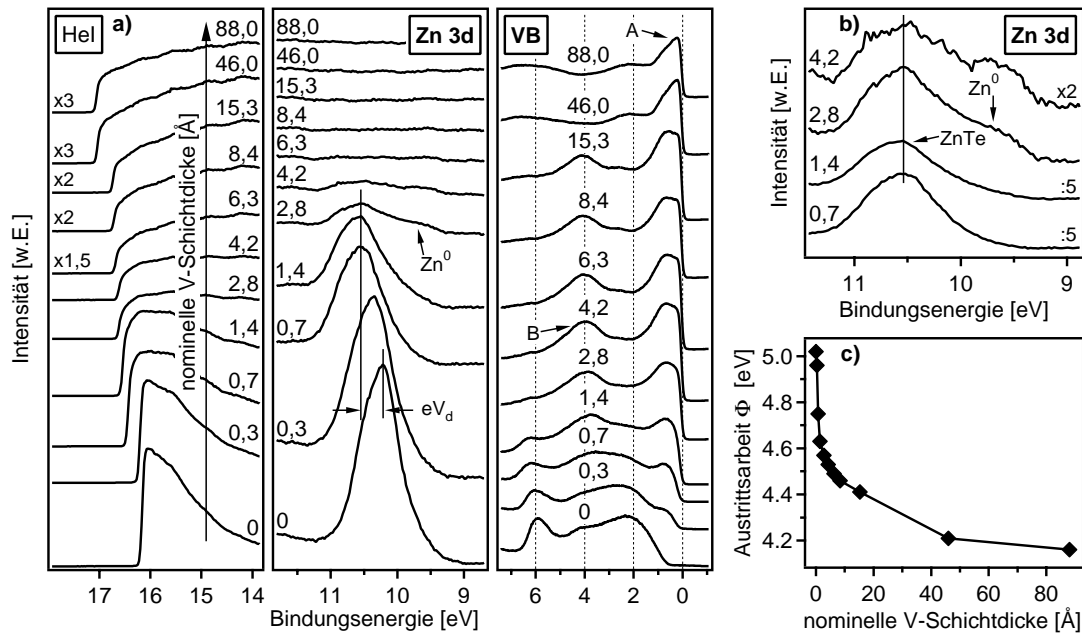


Abbildung 8.26: UP-Spektren (a,b) und Austrittsarfsänderung (c) im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ZnTe. Zur besseren Veranschaulichung sind die Sekundärelektronenkanten, die $Zn\ 3d$ -Niveaus sowie der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise wiedergegeben. Die gesonderte Darstellung einiger $Zn\ 3d$ -Spektren dient der Verdeutlichung der zusätzlichen Zn^0 -Komponente.

bindungsenergie der ZnTe-Komponente (1022,2 eV). Sieht man davon ab, dass die Bandverbiegung im ZnTe-Substrat hinsichtlich der angestrebten Verwendung für den Rückkontakt negativ zu bewerten ist, da sie eine größere Barrierenhöhe anzeigt, ermöglicht diese erst die eindeutige Identifikation der beiden Komponenten in den $Zn\ 2p_{3/2}$ -Spektren. Ohne die Bandverbiegung wären die $Zn\ 2p_{3/2}$ -Emissionen des ZnTe bzw. des Zn^0 aufgrund der geringen chemischen Verschiebung nicht unterscheidbar. Die XP-Spektren belegen somit eindeutig, dass im Grenzflächenbereich eine V-Te-Verbindung (V_2Te_3) und elementares Zn entstehen.

Weitere Informationen bezüglich der chemischen und elektronischen Kontakteigenschaften liefern die zugehörigen UP-Spektren in Abbildung 8.26(a). Analog zu den bereits zuvor diskutierten $Zn\ 2p_{3/2}$ - und $Te\ 3d_{5/2}$ -Rumpfniveaulinien erfahren auch die $Zn\ 3d$ -Emissionen nach den ersten Aufdampfschritten durch die auftretende Bandverbiegung im ZnTe-Substrat eine Bindungsenergieverschiebung zu größeren Werten. Mit zunehmender V-Bedeckung ist in den $Zn\ 3d$ -Spektren die zusätzliche Zn^0 -Komponente auf der niederenergetischen Seite zu erkennen. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts wurden einige Spektren in Abbildung 8.26(b) gesondert dargestellt. Insbesondere nach 2,8 bzw. 4,2 Å wird ersichtlich, dass sich die jeweiligen $Zn\ 3d$ -Spektren aus den Dubletts zweier superponierter Zn-Komponenten zusammensetzen. Für die $Zn\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie der Zn^0 -Komponente lässt sich ein Wert um 9,7 eV abschätzen. Im Vergleich zu den entsprechenden Literaturangaben (10,0–10,2 eV [300, 302]) besteht damit ein signifikanter Unterschied, der bereits von Heske et al. [303] im Zuge der CdTe(100)/Zn-Grenzflächenbildung beobachtet werden konnte und von diesen auf den Einfluss der Hybridisierung

zurückgeführt wird. Das $Zn\ 3d$ -Signal ist schon nach einer nominellen V-Schichtdicke von $6,3\ \text{\AA}$ nahezu vollständig verschwunden. Diese Abschwächung kann nicht nur durch die große Oberflächenempfindlichkeit der UPS bedingt sein. Offensichtlich wird das elementare Zn unter der sich bildenden V-Te-Verbindung „vergraben“. Mit einer solchen Annahme ist auch der Verlauf der $Zn\ 2p_{3/2}$ -Intensität in Abbildung 8.25(a) zu erklären. Es findet kein kontinuierlicher Übergang von der Valenzbandstruktur des ZnTe zu der des metallischen V statt. Stattdessen bestätigt die nach einer V-Bedeckung von $1,4\ \text{\AA}$ erstmals deutlich zu erkennende charakteristische Struktur *B* in Verbindung mit der relativ breiten $V\ 3d$ -Emission (Struktur *A*) die V_2Te_3 -Entstehung im Kontaktbereich. Die Emissionen des V_2Te_3 bestimmen den Valenzbandbereich bis zu einer nominellen V-Schichtdicke von $15,3\ \text{\AA}$, während bereits nach dem vorletzten Aufdampfschritt die markante Valenzbandstruktur des elementaren V mit der scharfen $V\ 3d$ -Emission vorliegt. Der in Abbildung 8.26(c) gezeigte Verlauf der Austrittsarbeit stützt die vorherigen Erkenntnisse. So zeichnen sich die Valenzbandspektren, die von der V_2Te_3 -Grenzflächenphase dominiert werden ($1,4$ - $15,3\ \text{\AA}$) durch eine Austrittsarbeit im Bereich $4,63$ - $4,41\ \text{eV}$ aus, was gemäß der in Abbildung 8.6 getroffenen Zuordnung typisch für diese V-Te-Verbindung ist. Der nach einer V-Bedeckung von $46\ \text{\AA}$ ermittelte Wert für die Austrittsarbeit ($4,21\ \text{eV}$) lässt auf eine metallische V-Schicht schließen.

Im Hinblick auf die chemischen und elektronischen Grenzflächeneigenschaften ergibt sich damit folgendes Bild: Ähnlich wie schon im Fall des CdTe/V-Kontaktes (siehe Abschnitt 7.3.4) zersetzt sich der II-VI-Halbleiter durch die V-Deposition im unmittelbaren Grenzflächenbereich. Während das Te mit dem V zu einer V-Te-Verbindung der Form V_2Te_3 reagiert, wird das ebenfalls freigesetzte elementare Zn vom V_2Te_3 bedeckt. Unter Berücksichtigung der im ZnTe-Substrat induzierten Bandverbiegung beträgt die resultierende Barrierenhöhe für den Löchertransport $\Phi_B = 1,04 \pm 0,1\ \text{eV}$. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der Herstellung p-dotierten ZnTe, um so einen Tunnelkontakt realisieren zu können.

In Abbildung 8.27 sind XP-Spektren einer dicken ZnTe-Schicht gezeigt. Die Anpassung der $Te\ 3d_{5/2}$ -Emission verdeutlicht eine chemisch verschobene Komponente auf der höherenergetischen Seite, die eindeutig auf elementares Te zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeichnet sich die $Zn\ 2p_{3/2}$ -Emission durch eine symmetrische Linienform aus. Offensichtlich bedingt die Abscheidung bei Raumtemperaturbedingungen einen deutlichen Te-Überschuss. Aus der quantitativen Analyse der Spektren ergibt sich ein Te/Zn-Verhältnis von etwa 1,4, was die vorherige Schlussfolgerung bestätigt. Da inzwischen im Rahmen der Diplomarbeit von Späth [292] gezeigt werden konnte, dass bei hohen Substrattemperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) durchaus stöchiometrische ZnTe-Schichten präpariert werden können, ist es von Interesse zu überprüfen, ob unter Verwendung solcher ZnTe-Substrate Abweichungen hinsichtlich der ZnTe/V-Kontaktbildung zu erwarten sind. Die Betrachtung der Ergebnisse von Späth [292] lässt jedoch den Schluss zu, dass zumindest die Bandanpassung der CdTe/ZnTe-Heterogrenzfläche nicht von dem überschüssigen Te beeinflusst wird. So konnte dort für die bei hohen Substrattemperaturen (400°C) präparierte CdTe/ZnTe-Grenzfläche eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{VB} = +0,08 \pm 0,1\ \text{eV}$ bestimmt werden, was mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von $\Delta E_{VB} = +0,05 \pm 0,1\ \text{eV}$ sehr gut übereinstimmt, obwohl die Kontaktbildung bei Raumtemperaturbedingungen erfolgte.

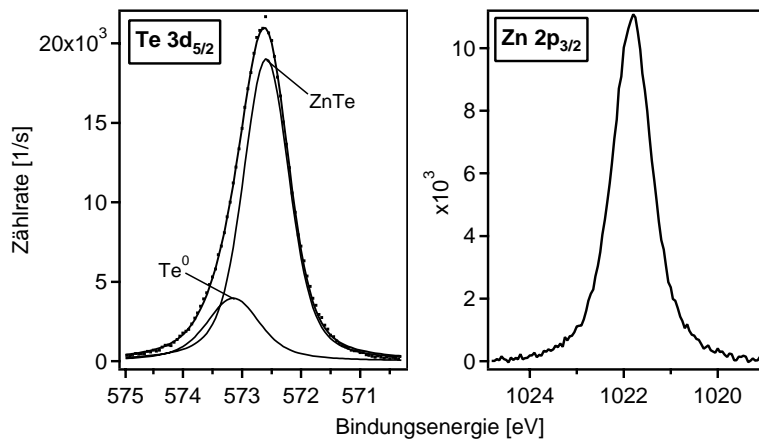


Abbildung 8.27: XP-Spektren einer bei Raumtemperatur präparierten dicken ZnTe-Schicht. Dargestellt sind die $Te 3d_{5/2}$ -Linie mit den Anpassungen sowie die $Zn 2p_{3/2}$ -Emission.

8.7 Abschließende Diskussion zur ZnTe-Zwischenschicht

Die weiterführenden Experimente in der Diplomarbeit von Späth [292] ergaben für die Kontakte ZnTe:N/Au und ZnTe:N/Mo Barrierenhöhen von 0,57 bzw. 0,93 eV. In den dazu parallel durchgeführten elektrischen Messungen (siehe Abbildung 8.28) konnte für beide Systeme eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik festgestellt werden, wobei sich der ZnTe:N/Mo-Kontakt trotz der größeren Barrierenhöhe überraschenderweise durch einen deutlich geringeren Kontaktwiderstand auszeichnet. Obwohl in dieser Studie die Löcherkonzentrationen nicht direkt mittels Hall-Messungen bestimmt wurden, lässt sich anhand der Leitfähigkeitsmessungen ein Wert um 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} abschätzen. Die erreichte Dotierkonzentration liegt damit zwei Größenordnungen unterhalb derer, die für den Tunnelprozess erforderlich ist.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, weshalb in den I-V-Messungen dennoch Ohm'sches Verhalten zu beobachten ist. Da es sich bei diesen Messungen um erste Vorversuche handelt, sind experimentelle Fehler sicherlich nicht gänzlich auszuschließen. Möglicherweise bestimmen jedoch weder die thermionische Emission über die Barriere noch das quantenmechanische Tunneln, sondern ein völlig anderer Mechanismus den Ladungstransport. Eine Alternative stellt die Rekombination in der Raumladungszone durch Zustände in der Bandlücke dar (siehe Abschnitt 2.3.1). Aus einer Abschätzung von Klein [256] geht hervor, dass die ebenfalls denkbare Grenzflächenrekombination in der Regel bei Schottky-Dioden zu vernachlässigen ist, da eine hohe Defektkonzentration ($> 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) notwendig ist, um merklich zum ohnehin im Vergleich zu Halbleiter-Halbleiter-Kontakten deutlich höheren Dunkelstrom beizutragen. Die hier diskutierten Systeme könnten jedoch eine Ausnahme darstellen, da sich deren Grenzflächenbildung durch eine sehr starke Reaktivität auszeichnet. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die Zersetzungsreaktion des Halbleiters mit der Entstehung zahlreicher Defekte sowohl an der Grenzfläche als auch in tiefer liegenden Bereichen der Raumladungszone verbunden ist. Diese können als Rekombinationszentren für die Löcher aus dem Halbleiter und die Elektronen aus dem Metall wirken. Es wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 darauf hingewiesen, dass Störstellen in der Mitte der Bandlücke aufgrund gleicher Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher

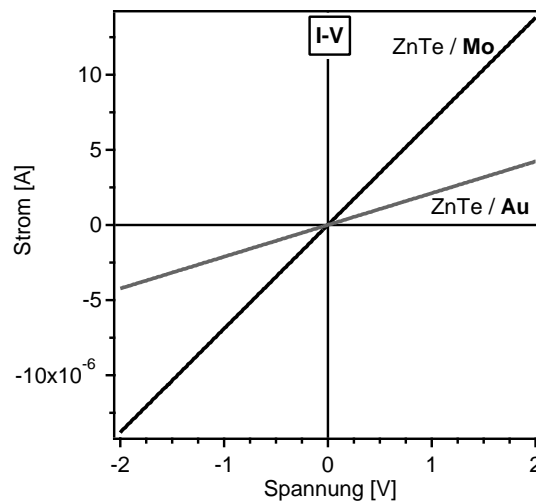


Abbildung 8.28: Strom-Spannungskennlinie eines ZnTe/Mo- und eines ZnTe/Au-Kontaktes [292].

am effektivsten sind. Im Gegensatz zum CdTe finden sich für das ZnTe in der Literatur nur wenige Informationen hinsichtlich der Bandlückenpositionen unterschiedlicher Defekte [290]. Beim CdTe bilden insbesondere Cd- oder Te-Atome auf Zwischengitterplätzen tiefe Störstellen, wobei von diesen wiederum das Cd-Zwischengitteratom mit einer energetischen Position um 0,9 eV oberhalb des Valenzbandmaximums besonders hervorzuheben ist [72]. Es ist davon auszugehen, dass Zn-Zwischengitteratome im ZnTe ebenfalls als tiefe Störstellen wirken.

Als Ursache dafür, warum sich das Mo trotz größerer Barrierenhöhe besser als Kontaktmaterial eignet als das standardmäßig verwendete Au, sind vermutlich die unterschiedlichen chemischen Reaktionen an den Grenzflächen anzuführen. So konnte gezeigt werden, dass die Kontaktbildung bei der Abscheidung der Metalle V und Mo auf ZnTe bzw. CdTe prinzipiell in ähnlicher Weise erfolgt. Abbildung 8.29(a) zeigt ein schematisches Modell, welches den resultierenden Schichtaufbau von ZnTe:N/Mo-Kontakten und die Auswirkungen der chemischen Prozesse an der Grenzfläche auf die elektronischen Eigenschaften veranschaulicht. Der Halbleiter wird im unmittelbaren Grenzflächenbereich zersetzt und es bildet sich eine dünne Mo-Tellurid-Schicht. Es ist zu vermuten, dass das bei diesem Vorgang ebenfalls freigesetzte elementare Zn nicht an der Grenzfläche lokalisiert bleibt, sondern zumindest teilweise von dieser wegdiffundiert. Im Halbleiter können diese Atome dann als Rekombinationszentren fungieren und somit den Stromtransport maßgeblich beeinflussen. Gleichzeitig verhindert möglicherweise die Tellurid-Zwischenschicht als Diffusionsbarriere den Transport der Zn-Atome in die entgegengesetzte Richtung. Trotzdem könnten auch andere an der Grenzflächenbildung beteiligte Atomsorten wie beispielsweise das V oder das Mo ins CdTe (ZnTe) eindiffundieren und dort als tiefe Störstellen wirken, insofern sie auf regulären (substitutionellen) Gitterplätzen eingebaut werden [288–291]. Daher ist in Abbildung 8.29(a) anstatt nur eines diskreten Niveaus eine Verteilung von Defekten eingezeichnet.

Bei der Edelmetallabscheidung auf ZnTe:N oder CdTe ergibt sich dagegen ein anderes Bild (siehe Abbildung 8.29(b)): Die chemischen Reaktionen sind nicht nur auf den Grenzflächenbereich beschränkt, es findet stattdessen eine starke Materialdurchmischung statt. Dabei werden die Zn-Atome nicht unter einer sich bildenden Tellurid-Zwischenphase „begraben“, sondern lösen sich infolge der thermodynamisch favorisierten Au:Zn-Legierungs-

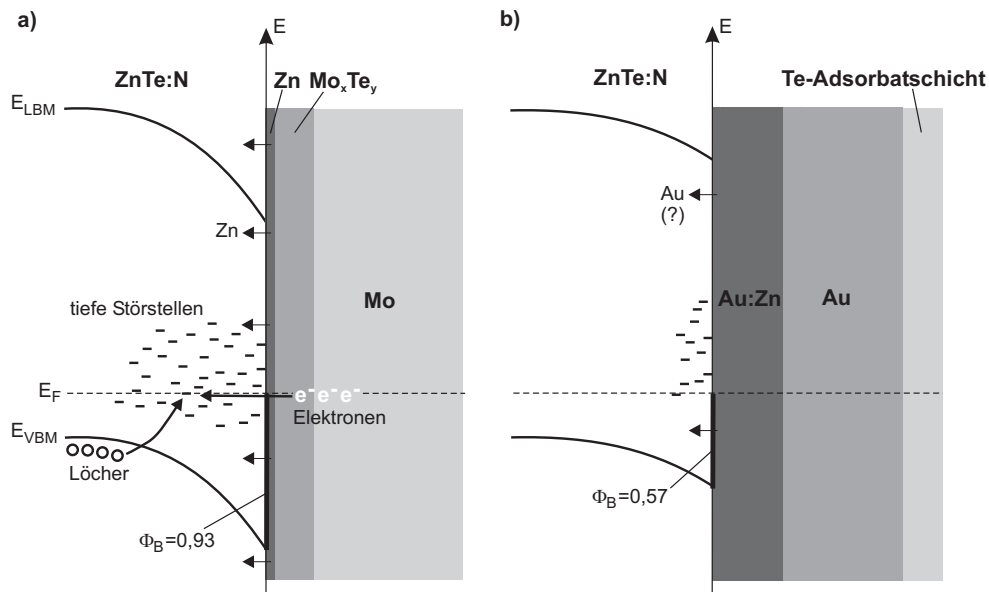


Abbildung 8.29: Schematisches Modell zur Beschreibung der Kontaktbildung verschiedener ZnTe/Metall-Systeme. Die Teilbilder (a) und (b) veranschaulichen jeweils die Grenzflächenchemie bei einem ZnTe:N/Mo- bzw. ZnTe:N/Au-Kontakt sowie die Auswirkungen des resultierenden Schichtaufbaus auf die elektronischen Eigenschaften (Barrierenhöhe Φ_B und Störstellenbildung).

bildung überwiegend in der aufwachsenden Au-Schicht. Da das Te an der Oberfläche segregiert, bildet sich zudem an der Grenzfläche keine die Diffusion behindernde Tellurid-Zwischenschicht. Insgesamt dringen deutlich weniger Zn-Atome in das ZnTe ein, weshalb auch weniger den Stromtransport fördernde Rekombinationszentren zur Verfügung stehen. Außerdem ergibt sich als Folge der kleineren Barrierenhöhe ein geringerer Wert für den Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau, wodurch die Effizienz der tiefen Störstellen sinkt. Nach dieser Modellvorstellung hängen die elektrischen Kontakteigenschaften also stark von der individuellen Grenzflächenchemie ab.

Es ist jedoch zu beachten, dass es sich hierbei um ein stark vereinfachtes, idealisiertes Modell handelt, welches voraussetzt, dass die Schichtfolge scharf definierte Grenzflächen aufweist. Des Weiteren ist die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen sicherlich nicht homogen. So ist beispielsweise für die Au:Zn-Legierung ein Zn-Konzentrationsgradient, also eine Abnahme der Zn-Konzentration mit zunehmendem Abstand vom Halbleiter zu erwarten. Im Gegensatz zum ZnTe/V- bzw. CdTe/V-Kontakt, wo für die identifizierte Zwischenphase V_2Te_3 metallische Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnte, ist diese Eigenschaft, die zur Gewährleistung einer ausreichenden Elektronenkonzentration von essenzieller Bedeutung ist, für das Mo_xTe_y nicht notwendigerweise erfüllt. Da die Struktur des Mo_xTe_y (vermutlich MoTe_2 oder Mo_3Te_4) nicht eindeutig bestimmt werden konnte, ist unklar, ob diese halbleitend oder metallisch ist. Außerdem bleibt noch zu klären, auf welche Weise die Löcher in die Mitte der Bandlücke gelangen können, um dort mit den Elektronen zu rekombinieren.

Trotz der Unzulänglichkeiten eignet sich das entwickelte Modell gut zur Beschreibung der komplexen chemischen Grenzflächenreaktionen im Zuge der Metalldosition auf Ver-

bindungshalbleiter, zum anderen ist gleichzeitig eine Korrelation dieser Prozesse mit den den Ladungstransport bestimmenden elektronischen Kontakteigenschaften möglich. Es zeigt sich auch, dass zur vollständigen Beschreibung der Grenzflächeneigenschaften weder die PES noch elektrische Charakterisierungsmethoden alleine ausreichen, stattdessen sind beide Verfahren in sinnvoller Weise zu kombinieren. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der vergleichbaren chemischen Prozesse bei der Metallabscheidung auf ZnTe und CdTe könnte durch ergänzende elektrische Messungen an CdTe/Metall-Kontakten eine Verifizierung des vorgestellten Modells erfolgen. In diesem Zusammenhang gilt es insbesondere zu klären, ob das Metall Mo im Vergleich zum Au auch beim CdTe einen geringeren Kontaktwiderstand bedingt. Ferner ist zu prüfen wie sich die verschiedenen Kontakte auf die Solarzelleneigenschaften auswirken. So ist es beispielsweise denkbar, dass die Verwendung der Kombination CdTe/Mo trotz eines vermeintlich kleineren Kontaktwiderstandes eine Verringerung der Photostromdichte bedingt, da die durch diese Art der Grenzflächenbildung geförderte Entstehung von Defekten in der Raumladungszone zu einer verstärkten Rekombination der generierten Elektronen/Loch-Paare führen könnte.

Kapitel 9

Weitere Kontakte

Das Problem der Herstellung verlustarmer Rückkontakte für die CdTe-Solarzelle ist mit den etablierten Systemen nach wie vor nicht in ausreichendem Maße gelöst. Daher bestand ein weiteres Ziel der Arbeit darin, neben dem ZnTe nach weiteren alternativen Materialien zu suchen. Wie bereits in Abschnitt 4.2 ausführlich erläutert, werden diesbezüglich in der Literatur generell zwei unterschiedliche Stoßrichtungen diskutiert: Zum einen die Materialien mit großer Austrittsarbeit und zum anderen die Realisierung von Tunnelkontakten infolge einer hohen p-Dotierung des CdTe bzw. einer geeigneten Zwischenschicht. Die Betrachtung der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse unterstreicht, weshalb beide Strategien in der Praxis nur schwer umsetzbar sind. So konnte gezeigt werden, dass die Austrittsarbeit des Kontaktmaterials aufgrund des auftretenden Fermi-level-pinnings nur einen sehr geringen Einfluss auf die Kontaktbarriere hat und somit die Suche nach Materialien großer Austrittsarbeit kein hinreichendes Kriterium darstellt. Ebenso stellt das Erreichen einer ausreichenden p-Dotierung des CdTe wegen des Kompensationseffektes ein bisher ungelöstes Problem dar.

Da die Metallabscheidung im Allgemeinen Fermi-level-pinning bewirkt, ist es von Interesse zu überprüfen, ob dieses Phänomen auch bei der Verwendung anderer Materialien mit großer Austrittsarbeit auftritt. Nachfolgend erfolgt daher eine Beschreibung der Kontakteigenschaften verschiedener Übergangsmetallchalkogenide (siehe Abschnitt 9.1) und Oxide (siehe Abschnitt 9.2). Eine abschließende Bewertung der Erkenntnisse findet sich in Abschnitt 9.3.

9.1 Übergangsmetallchalkogenide

Die Übergangsmetallchalkogenide besitzen eine schichtartig aufgebaute, zweidimensionale Kristallstruktur mit stark kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten und schwachen van-der-Waals-artigen Wechselwirkungen dazwischen. Die daraus resultierenden anisotropen Eigenschaften waren in der Vergangenheit Gegenstand intensiver grundlagenbezogener Forschungsaktivitäten [304–306]. Von technologischem Interesse ist vor allem das natürlich vorkommende MoS₂ für die heterogene Katalyse [307]. Darüber hinaus findet dieses Material, ebenso wie das WS₂, als festes Schmiermittel Verwendung [308]. Eine weitere nach wie vor intensiv untersuchte Anwendung der TMDCs stellt der Einsatz als Elektrodenmaterial in Interkalationsbatterien dar [309, 310].

Eine Schicht besteht aus zwei Lagen Chalkogenatomen, die eine Lage Metallatome einschließen. Dabei sind die Metallatome von sechs Chalkogenatomen koordiniert. Die schwachen Kräfte zwischen den Schichten sind eine Folge der Absättigung aller Chalkogenbindungen durch die Metallatome. Durch die unterschiedliche Stapelung der einzelnen La-

gen kommt es zur Ausbildung verschiedener Strukturpolytypen. Die TMDCs der vierten und fünften Nebengruppe des Periodensystems treten als Halbleiter oder als Metalle auf. Entscheidend dafür ist die energetische Lage sowie die Besetzung der d-Bänder der Metallatome [311]. Während sich das Valenzband vorwiegend aus den s- und p-Orbitalen der Chalkogenatome zusammensetzt, wird das Leitungsband von Kombinationen der d-Orbitale des Übergangsmetalls gebildet. Im Kristallfeld der Chalkogenatome wird die Entartung der d-Orbitale aufgehoben. Beim sogenannten „1T“-Polytyp mit oktaedrischer Koordination der Metallatome ist das Band in das „ e_g “-Dublett und „ t_{2g} “-Triplett aufgespalten [312], wobei es zur Überlappung dieser Bänder kommt. Im Gegensatz dazu ist das energetisch am tiefsten liegende „ d_{z^2} “-Band im Falle des trigonal-prismatisch koordinierten „2H“-Polytyps von den übrigen d-Bändern separiert und überlappt mit dem Valenzband. Aufgrund der unvollständigen Besetzung des d_{z^2} -Bandes sind alle TMDCs der fünften Nebengruppe metallische Leiter. Dabei kristallisiert NbSe₂ in der Regel in der 2H-, VSe₂ dagegen in der 1T-Struktur [177]. Neben der metallischen Leitfähigkeit zeichnen sich insbesondere diese beiden Materialien durch eine sehr große Austrittsarbeit aus ($> 5,7$ eV [177, 313]), weshalb für die entsprechenden TMDC/CdTe-Grenzflächen Ohmsch'sche Kontakteigenschaften zu erwarten sind, insofern das Schottky-Modell erfüllt ist. Eine solche Erwartung ist nicht völlig unbegründet, da für eine Vielzahl von TMDC-Heterogrenzflächen die Bandanpassung relativ gut mit Hilfe der Elektronenaffinitätsregel beschrieben werden kann [306, 314, 315]. Ursächlich hierfür ist die geringe Reaktivität der Grenzflächen, wodurch die Entstehung von strukturellen Dipolen vermieden wird. Jedoch geht aus einer weiter unten im Detail diskutierten Studie hervor, dass im Gegensatz dazu die epitaktische Abscheidung von II-VI-Halbleitern auf die Spaltflächen halbleitender TMDCs durchaus die Bildung struktureller Dipole bedingt und die Elektronenaffinitätsregel demzufolge nicht erfüllt ist [316]. Da im vorliegenden Fall das CdTe allerdings nicht epitaktisch auf das metallische NbSe₂ aufgewachsen wurde, kann keine Vorhersage bezüglich des Kontaktverhaltens erfolgen.

Die Herstellung der verwendeten Einkristalle erfolgte am Hahn-Meitner Institut in Berlin mittels des „Chemical Vapor Transport“-Verfahrens (CVT). Zunächst wird das Chalkogen zusammen mit dem Metall in der gewünschten Stöchiometrie in einer evakuierten Quarzglasampulle erhitzt und so mittels Festkörpersynthese ein polykristallines TMDC-Pulver synthetisiert. Im Anschluss wird die Quarzglasampulle vor dem erneuten Erhitzen mit einem Transportgas (meist Iod) befüllt. Durch den Temperaturgradienten können plättchenförmige TMDC-Einkristalle von bis zu 0,5 cm Seitenlänge und 0,5 mm Dicke synthetisiert werden.

9.1.1 Die Grenzfläche NbSe₂/CdTe

In Abbildung 9.1 sind die bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf einen im UHV gespaltenen NbSe₂-Einkristall ($T_S = RT$) aufgenommenen XP-Spektren dargestellt. Dabei erfolgte die Abscheidung des CdTe bei einer Quellentemperatur von 480°C, was einer nominellen Aufdampfrate von etwa 1 Å/min entspricht. Die Intensitätsverläufe der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Nb\ 3d$ -Linien in Abbildung 9.3(b) zeigen keinen exponentiellen Anstieg bzw. Abfall, was ein Hinweis dafür ist, dass kein Frank-van der Merwe-Wachstum stattfindet. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da die (0001)-Spaltflächen der 2-dimensionalen TMDCs keine gebrochenen Bindungen aufweisen und aus diesem Grund relativ inert sind. Die geringe Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bedingt eine hohe Desorptionsrate (bereits bei Raumtemperatur) und behindert somit die Bildung von Keimen kritischer Größe. Die

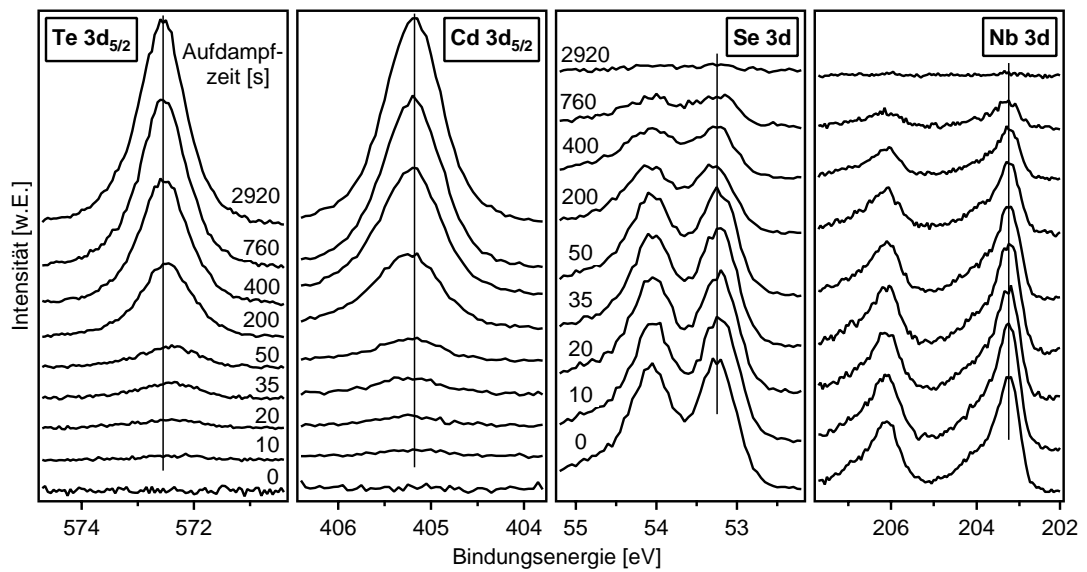


Abbildung 9.1: XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein NbSe₂-Substrat. Dargestellt sind die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linien des CdTe sowie die $Se\ 3d$ - und $Nb\ 3d$ -Emissionen des NbSe₂.

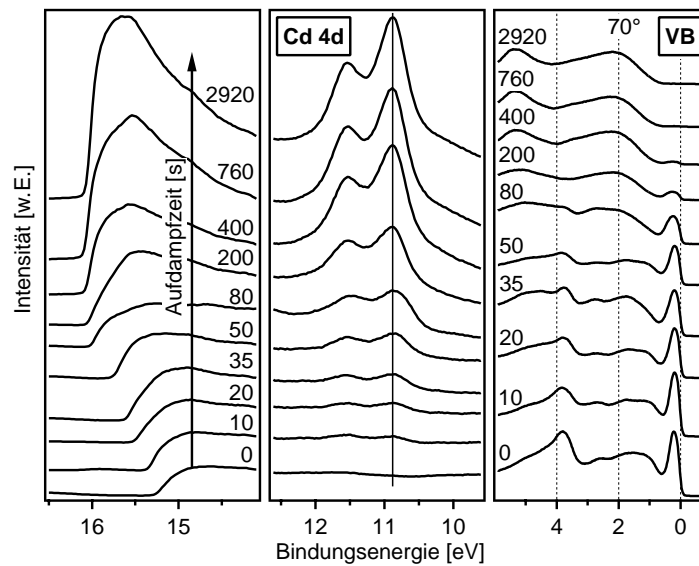


Abbildung 9.2: UP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein NbSe₂-Substrat. Dargestellt sind die Sekundärelektronenkanten, das $Cd\ 4d$ -Niveau sowie der Valenzbandbereich. Es ist zu beachten, dass diese Spektrenserie nicht in Normalenemission, sondern unter einem Winkel von 70° aufgenommen wurde.

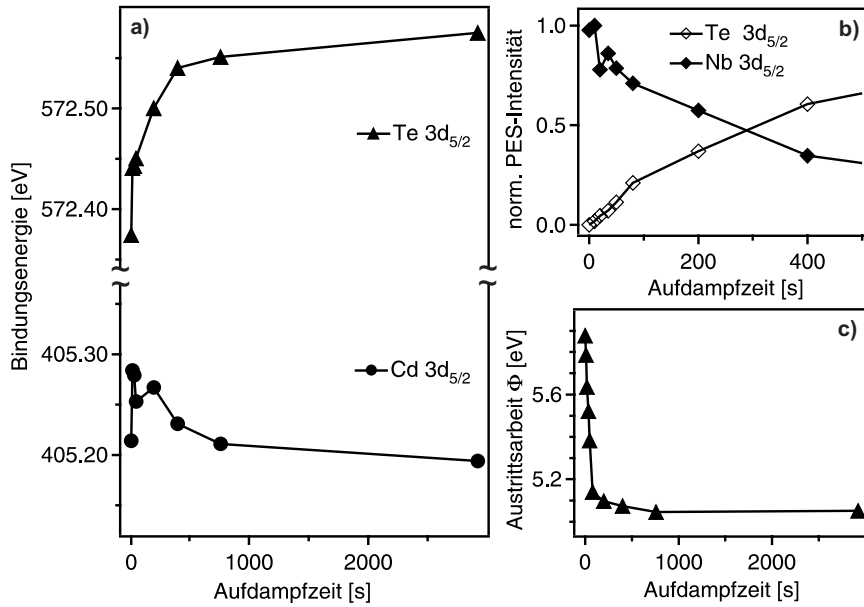


Abbildung 9.3: Verlauf der *Te 3d_{5/2}*- und *Cd 3d_{5/2}*-Bindungsenergien (a), der normierten *Te 3d_{5/2}*- und *Nb 3d_{5/2}*-Intensitäten (b) sowie der Austrittsarbeit (c) bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf NbSe₂.

verstärkte Tendenz zum Inselwachstum wurde bereits von Löher et al. [317] bei der Abscheidung von CdTe auf die TMDCs WSe₂ und MoTe₂ beobachtet. Im Gegensatz zu Löher et al. [317], die bei Raumtemperatur nur durch relativ große Depositionsraten (ca. 10 Å/min) eine ausreichende CdTe-Bedeckung erzielen konnten und für Substrattemperaturen > 200°C sogar überhaupt keine Abscheidung feststellten, scheint das Problem der unzureichenden Schichthaftung im vorliegenden Fall, selbst bei der Verwendung geringer Verdampfungsraten, nicht gegeben zu sein. Zunächst wurden sehr kleine Aufdampfschritte gewählt, um auch die chemischen und elektronischen Eigenschaften im Submonolagenbereich erfassen zu können. Nach dem letzten Bedampfungsschritt ist kein Substrat-Signal mehr festzustellen. Folglich liegt unter Berücksichtigung der XPS-Informationstiefe eine Schichtdicke > 5 nm vor. Sowohl die CdTe- als auch die NbSe₂-Emissionen zeigen keine deutlich verschobenen Komponenten. Offensichtlich erfolgt die Kontaktbildung ohne chemische Grenzflächenreaktionen, was unter thermodynamischen Gesichtspunkten auch nicht anders zu erwarten ist.

Die aus Anpassungen resultierenden Bindungsenergieverläufe der CdTe-Emissionen sind in Abbildung 9.3(a) veranschaulicht. Während die *Te 3d_{5/2}*-Linien ausgehend von $E_{Te 3d(5/2)} = 572,37 \pm 0,05$ eV mit zunehmender Depositionszeit einen kontinuierlichen Anstieg der Bindungsenergie um ca. 0,2 eV auf einen Wert von $E_{Te 3d(5/2)} = 572,58 \pm 0,05$ eV nach dem letzten Aufdampfschritt aufweisen, zeigt die Bindungsenergie der *Cd 3d_{5/2}*-Emissionen für sehr kleine Depositionszeiten zwar zunächst eine gewisse Schwankung im Bereich $E_{Cd 3d(5/2)} = 405,25 \pm 0,05$ eV, pendelt sich jedoch schließlich auf einen finalen Wert von $E_{Cd 3d(5/2)} = 405,20 \pm 0,05$ eV ein. Die *Cd 3d_{5/2}*-Bindungsenergie bleibt also nahezu konstant. Trotz der unterschiedlichen Bindungsenergieverläufe ergibt sich für die geschlossene CdTe-Schicht übereinstimmend aus beiden Rumpfniveaus ein Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau von $E_{VBM}(CdTe) = 0,83 \pm 0,05$ eV.

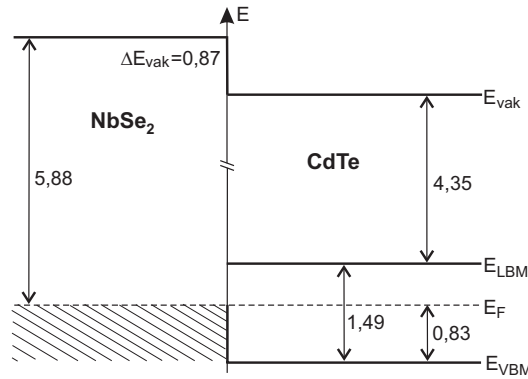


Abbildung 9.4: Resultierendes Bandenergiediagramm für die NbSe₂/CdTe-Grenzfläche.

Die ebenfalls aufgenommenen UP-Spektren sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Analog zum zuvor beschriebenen Bindungsenergieverlauf der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen, ist auch für das $Cd\ 4d$ -Niveau in den UP-Spektren ein gleichbleibender Bindungsenergiewert zu beobachten. Die Aufnahme der Spektren unter einem Winkel von 70° führt zu einer besonders intensiven Emission aus dem $Nb\ 4d_{z^2}$ -Niveau (siehe Struktur bei etwa $0,2\text{ eV}$ im Valenzbandbereich). Durch die CdTe-Abscheidung wird die Valenzbandstruktur des NbSe₂ zunehmend abgeschwächt und geht schließlich in die des CdTe über. Es treten keine zusätzlichen Emissionen im Valenzbandbereich auf, was die bereits anhand der XP-Spektren abgeleitete Erkenntnis bestätigt, dass mit der Grenzflächenbildung keine chemischen Reaktionen einhergehen. Offensichtlich hat die CdTe-Deposition keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des NbSe₂-Substrats.

In Abbildung 9.3(c) sind die anhand der energetischen Lage der jeweiligen Sekundärelektronenkante bestimmten Werte für die Austrittsarbeit als Funktion der Aufdampfzeit dargestellt. Der im UHV gespaltene NbSe₂-Einkristall weist zunächst eine Austrittsarbeit von $\Phi_{NbSe_2} = 5,88 \pm 0,05\text{ eV}$ auf (Literaturwert: $5,9\text{ eV}$ [313]). Bereits nach einer CdTe-Depositionszeit von 80 s ist der Wert auf $5,14\text{ eV}$ abgesunken und somit ein Großteil des Kontaktpotenzials kompensiert. Für die CdTe-Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt (2920 s) ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\Phi_{CdTe} = 5,05 \pm 0,05\text{ eV}$.

Im resultierenden Bandenergiediagramm in Abbildung 9.4 ist eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,83 \pm 0,1\text{ eV}$ eingetragen. Diese lässt sich aus dem konstanten Bindungsenergieverlauf der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen, aber auch aus der $Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie nach dem letzten Aufdampfschritt ableiten. Somit liegt kein Ohm'scher Kontakt vor. Verantwortlich hierfür ist der große Grenzflächendipol ($\Delta E_{vak} = 0,87\text{ eV}$), durch den das gesamte Kontaktpotenzial kompensiert wird. Die Bindungsenergieverschiebung der $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen um ca. $0,2\text{ eV}$ zu kleineren Werten während der ersten Depositionsschritte kann nicht auf eine Bandverbiegung im aufwachsenden CdTe zurückgeführt werden, da die erzeugten Schichtdicken nicht dazu ausreichen nennenswerte Bandverbiegungen auszubilden. Im Folgenden soll daher der Frage nachgegangen werden, weshalb die Kontaktbildung mit der Entstehung eines solch großen Grenzflächendipols verknüpft ist.

Die CdTe-Deposition auf eine NbSe₂(0001)-Spaltfläche hat kein homogenes Schichtwachstum zur Folge. Anhand der in Abbildung 9.5 gezeigten Anpassungen für die $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionen nach unterschiedlichen Aufdampfschritten wird deutlich, dass insbesondere bei geringen Bedeckungen neben dem CdTe auch elementares Te auf der Oberfläche vorliegt. Zwar wurde bereits in Abschnitt 7.2 darauf hingewiesen, dass die thermische Ener-

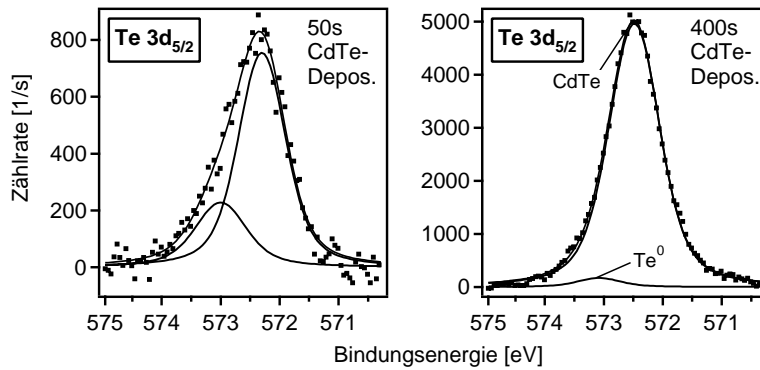


Abbildung 9.5: Anpassung der jeweiligen $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf NbSe₂.

gie bei Raumtemperatur ohnehin nicht ausreicht, um eine vollständige Umsetzung der verdampften Spezies (Cd und Te₂) zu CdTe zu ermöglichen, allerdings überrascht der hohe Te⁰-Anteil im Verlauf der ersten Aufdampfschritte. Während nach 50 s etwa 30 % des $Te\ 3d_{5/2}$ -Signals vom elementaren Te stammt, hat sich dessen Anteil nach 400 s auf < 5 % verringert. Vermutlich ist dieser Effekt ebenfalls eine Folge der schwachen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, wodurch bei der Anlagerung der verschiedenen Spezies aus der Gasphase nur wenig Adsorptionsenergie freigesetzt wird. Dadurch kann die Reaktion zu CdTe an der Oberfläche zunächst nur in eingeschränkter Weise erfolgen.

Löher et al. [316] beobachteten im Rahmen einer PES-Studie, dass sich bei der epitaktischen Abscheidung verschiedener II-VI-Halbleiter (CdS, CdTe) auf die halbleitenden TMDCs MoTe₂ und WSe₂ strukturelle Dipole im Bereich 0,8 - 1,1 eV ausbilden. Diese treten häufig beim Kontakt zweier Halbleiter auf, insofern sich der eine durch eine polare (z.B. die (111)-Ebene des CdTe) und der andere durch eine unpolare Oberfläche (wie etwa die (0001)-Spaltfläche des TMDCs) auszeichnet. Die Erkenntnisse von Löher et al. [316] werden durch ergänzende Untersuchungen zur Grenzflächenstruktur mittels LEED und TEM gestützt. Zur Erzeugung epitaktischer CdTe-Schichten sind in der Regel Substrattemperaturen um 250°C erforderlich [318]. Da unter diesen Bedingungen der Haftkoeffizient bei der CdTe-Abscheidung auf eine TMDC-Oberfläche gegen null geht, wurde der erste Depositionsschritt von Löher et al. [316] zur Initialisierung des Wachstumsprozesses zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt, alle Folgenden dagegen bei erhöhten Temperaturen (ca. 170°C). Im Gegensatz dazu erfolgte im vorliegenden Fall die gesamte Abscheidung bei Raumtemperatur, weshalb keine epitaktischen CdTe(111)-Schichten und somit auch keine strukturellen Dipole an der Grenzfläche zu erwarten sind.

In Abbildung 9.6 ist das normierte Verhältnis der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Intensitäten als Funktion der Aufdampfzeit illustriert. Bei der Normierung wurde davon ausgegangen, dass die CdTe-Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt eine (näherungsweise) stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, wodurch das zugehörige Intensitätsverhältnis gleich eins gesetzt werden kann. Der sich nach dem ersten Aufdampfschritt (10 s) ergebende Wert um 0,5 weist auf eine signifikante Cd-Anreicherung unmittelbar an der Grenzfläche hin. Aufgrund des sprunghaften Anstiegs des Intensitätsverhältnisses auf Werte um 0,9 ist jedoch davon auszugehen, dass schon im Zuge der nachfolgenden Depositionsschritte nahezu stöchiometrisches CdTe aufwächst. Beim thermischen Verdampfen von CdTe entstehen Cd-Atome sowie Te₂-Moleküle in der Gasphase (siehe Abschnitt 5.2.3). Offen-

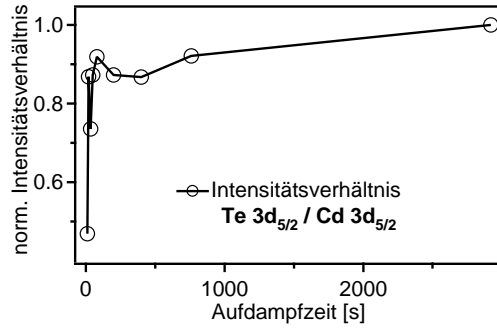


Abbildung 9.6: Normiertes Verhältnis der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Intensitäten während der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein NbSe₂-Substrat.

sichtlich besitzt das Cd bei Raumtemperatur einen deutlich höheren Haftkoeffizienten auf der Oberfläche des NbSe₂, wodurch sich zunächst eine Cd-Submonolage bildet. Durch die geringe Austrittsarbeit des elementaren Cd ($\Phi_{Cd} = 4,19 \pm 0,05$ eV, siehe Abschnitt 7.3.1) kommt es zu einem Ladungstransfer vom Metall ins NbSe₂ und somit zur Ausbildung des Grenzflächendipols. Damit lässt sich auch die große Änderung der Austrittsarbeit bereits nach kurzer Aufdampfzeit erklären.

Ein ähnlicher Effekt konnte bereits beim Wachstum epitaktischer InSe-Schichten auf verschiedenen einkristallinen Schichtgitter-Substraten beobachtet werden [319]. Dabei wurde das InSe ebenfalls direkt aus der Verbindung verdampft. Die Abscheidung erfolgte zunächst bei Raumtemperatur, jedoch erforderte die Herstellung epitaktischer InSe-Schichten einen anschließenden Temperschritt. Der mittels PES nachgewiesene In-Überschuss führt zu einer höheren n-Dotierung des InSe.

In der Literatur existieren unterschiedliche Modelle zur Interpretation der Austrittsarbeitsänderung infolge eines Oberflächen- bzw. Grenzflächendipols. Thißen gibt in seiner Doktorarbeit [320] einen Überblick über die verschiedenen Ansätze. Neben einer mathematischen Herleitung findet sich dort eine Bewertung der Modelle anhand eines konkreten Fallbeispiels. Als Grundlage aller Näherungsmodelle dient die Helmholtzgleichung:

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} \cdot \mu \cdot n \quad (9.1)$$

Dabei ist e die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und n die Flächendichte der Adsorbatatome. Ferner steht μ für die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Dipolmomentes. Dieses setzt sich aus dem statischen Dipolmoment μ_0 sowie dem Polarisationsdipolmoment μ_{pol} zusammen:

$$\mu = \mu(\Theta) = \mu_0(\Theta) + \mu_{pol}(\Theta) \quad (9.2)$$

Das Dipolmoment ist abhängig von der Bedeckung Θ , für die gilt:

$$\Theta = \frac{n}{n_0} \quad (9.3)$$

n_0 entspricht der Flächendichte einer Monolage.

Die Änderung der Austrittsarbeit kann in grober Näherung mit einem einfachen „Kondensatormodell“ erfasst werden:

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} \cdot n \cdot \mu_0^0 = -\frac{e}{\varepsilon_0} \cdot n \cdot d \cdot q \quad (9.4)$$

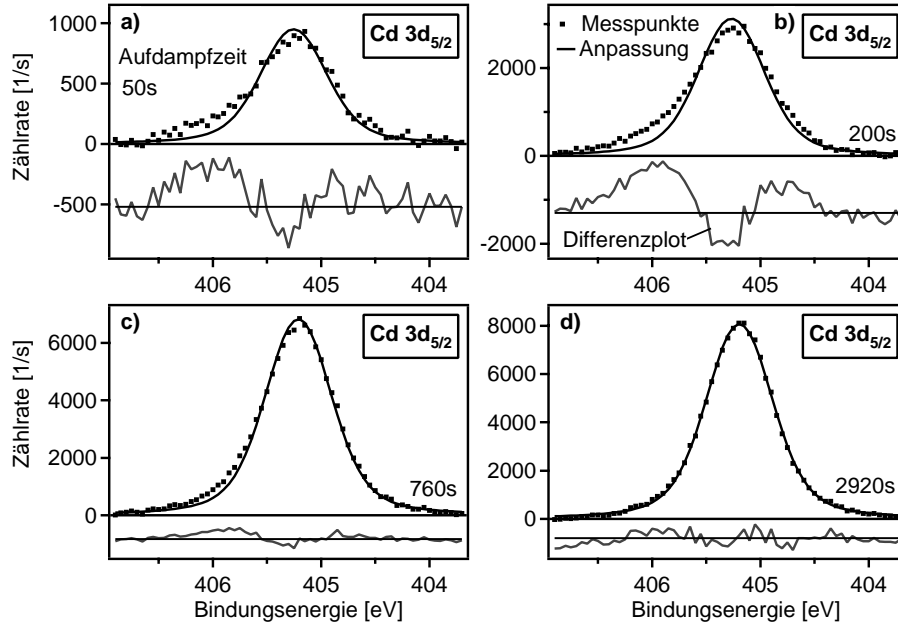


Abbildung 9.7: Anpassung der jeweiligen $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf NbSe₂.

Darin ist μ_0^0 das statische Dipolmoment für isolierte Dipole der Dipollänge d (Abstand der Ladungsschwerpunkte) im Grenzfall verschwindend geringer Bedeckung und vollständig ionischer Bindung des Adsorbatatoms mit dem Substrat. q beschreibt die Teilladung des Dipols durch den Ladungstransfer. Folglich bleibt die Abhängigkeit des statischen Dipolmomentes von der Bedeckung unberücksichtigt. Das Polarisationsdipolmoment wird sogar gänzlich vernachlässigt. Trotzdem eignet sich diese einfache Modell für eine erste Abschätzung der zu erwartenden Austrittsarbeitsänderung. Ebenso kann durch Umformung von Gleichung 9.4 unter Verwendung der experimentell bestimmten Austrittsarbeitsdifferenz die Flächendichte der Adsorbatatome n ermittelt werden, die zur Ausbildung des Grenzflächendipols ΔE_{vak} erforderlich ist.

Im vorliegenden Fall wird zur Bestimmung von n für $\Delta\Phi$ ein Wert von 0,7 eV eingesetzt. Der Abstand der Punktladungen d ergibt sich näherungsweise aus dem Radius der Cd- (1,5 Å) sowie der Se-Atome (1,2 Å). Die Partialladung wird zu $q = 0,2 \cdot e$ angenommen. Daraus lässt sich für die Flächendichte der adsorbierten Cd-Atome ein Wert von $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ abschätzen. Dies entspricht einer hundertstel Monolage und deutet auf die Empfindlichkeit der Austrittsarbeit hin. Offensichtlich kann bereits die Adsorption geringer Mengen Cd an der Oberfläche die beobachtete Austrittsarbeitsänderung zur Folge haben.

Die Cd-Atome in der Zwischenschicht weisen infolge des Ladungstrfers ins NbSe₂ eine geringere Ladungsdichte auf. Im Vergleich zur Bindungsenergie des elementaren Cd ist daher in den XP-Spektren eine Verschiebung zu größeren Werten zu erwarten. Abbildung 9.7 zeigt Anpassungen der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Linie für unterschiedliche Aufdampfzeiten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die im Verlauf der ersten Depositionsschritte aufgenommenen Spektren nicht nur mit einer Gauss-Lorentz-Kurve zu beschreiben sind (siehe Teilbilder (a)-(c)). Die Emissionslinien besitzen jeweils eine Schulter auf der höher-energetischen Seite, die von mindestens einer weiteren Cd-Komponente verursacht wird.

Tabelle 9.1: Wichtige elektronische Kenngrößen unterschiedlicher TMDC/CdTe-Kontakte (Angaben in eV). Eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse zur VSe₂/CdTe- bzw. TiSe₂/CdTe-Grenzfläche findet sich im Anhang (Abschnitt 11.5).

Substrat (TMDC)	Austrittsarbeit Φ	Barrierrhöhe Φ_B	Grenzflächendipol ΔE_{vak}
2H-NbSe ₂ (Metall)	$5,88 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,10$	$0,87 \pm 0,10$
1T-VSe ₂ (Metall)	$5,70 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,10$
1T-TiSe ₂ (Halbmetall) ($E_{VBM} = 0,20 \pm 0,10$)	$5,35 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,10$	$0,26 \pm 0,10$

Darüber hinaus erfassen die theoretischen Anpassungen nicht das bei kleineren Bindungsenergien liegende Maximum der Messkurven. Erst nach dem letzten Depositionsschritt (Teilbild (d)) ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Messkurve und der Anpassung ersichtlich. Offenbar ist die in Abbildung 9.3(a) für die ersten Aufdampfschritte ersichtliche Schwankung der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie ($\approx 0,1$ eV) eine Folge der Anpassung mit lediglich einer Gauss-Lorentz-Kurve. In Abschnitt 7.3.1 wurde für elementares Cd eine $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von $E_{Cd\ 3d(5/2)}(Cd) = 405,07 \pm 0,05$ eV ermittelt, so dass für das adsorbierte Cd ein größerer Wert zu erwarten ist. Die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie des CdTe unterscheidet sich nur wenig von der des Cd⁰, was darauf schließen lässt, dass die höherenergetische Komponente in den $Cd\ 3d_{5/2}$ -Spektren weder auf das CdTe noch auf elementares Cd zurückzuführen ist, sondern von adsorbiertem Cd stammen muss.

Eine Zusammenstellung wichtiger elektronischer Kenngrößen von allen TMDC/CdTe-Grenzflächen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, findet sich in Tabelle 9.1. Durch die CdTe-Abscheidung auf TMDCs mit großer Austrittsarbeit, die wie beispielsweise NbSe₂ oder VSe₂ zudem eine metallische Leitfähigkeit besitzen, lassen sich Barrierrhöhen um 0,8 eV verwirklichen. Damit ist die Kontaktbarriere zwar kleiner als bei den „herkömmlichen“ Metallen (siehe Tabelle 7.3), jedoch liegt bei weitem kein Ohm'scher Kontakt vor (insofern die thermionische Emission über die Barriere transportbestimmend ist). Obwohl durch die Verwendung der TMDCs gemäß des Schottky-Modells eine verlustarme Kontaktbildung möglich sein sollte, kann deren Potenzial unter den gewählten Abscheidebedingungen nicht ausgeschöpft werden. Ursächlich dafür ist die Entstehung einer Cd-Zwischenschicht vor dem Aufwachsen des CdTe. Infolge des damit einhergehenden Grenzflächendipols wird das Kontaktpotenzial nahezu vollständig kompensiert. Anhand der Verwendung unterschiedlicher TMDC-Substrate wird deutlich, dass die Austrittsarbeit nur einen sehr geringen Einfluss auf die Barrierrhöhe hat, da eine größere Austrittsarbeit gleichzeitig auch die Bildung eines entsprechend größeren Grenzflächendipols bedingt.

Weitere Untersuchungen sollten aus diesem Grund mit dem Ziel durchgeführt werden, die Bedingungen bei der Deposition so einzustellen, dass die Bildung der Cd-Zwischenschicht verhindert wird. Eine aussichtsreiche Vorgehensweise hierfür könnte das gleichzeitige Verdampfen von CdTe und Te („Koverdampfung“) darstellen. Dabei soll der schlechtere Haftungskoeffizient durch den Te-Überschuss ausgeglichen werden. In der Regel sind solche Koverdampfungsexperimente allerdings mit einem erheblichen präparativen Optimierungsaufwand verbunden. Ein anderer Weg besteht darin, zunächst eine dünne Te-Schicht auf das TMDC abzuschcheiden und das System nach erfolgter CdTe-Deposition einem Tempersschritt zu unterziehen. Bei der Suche nach anderen Präparationsbedingungen

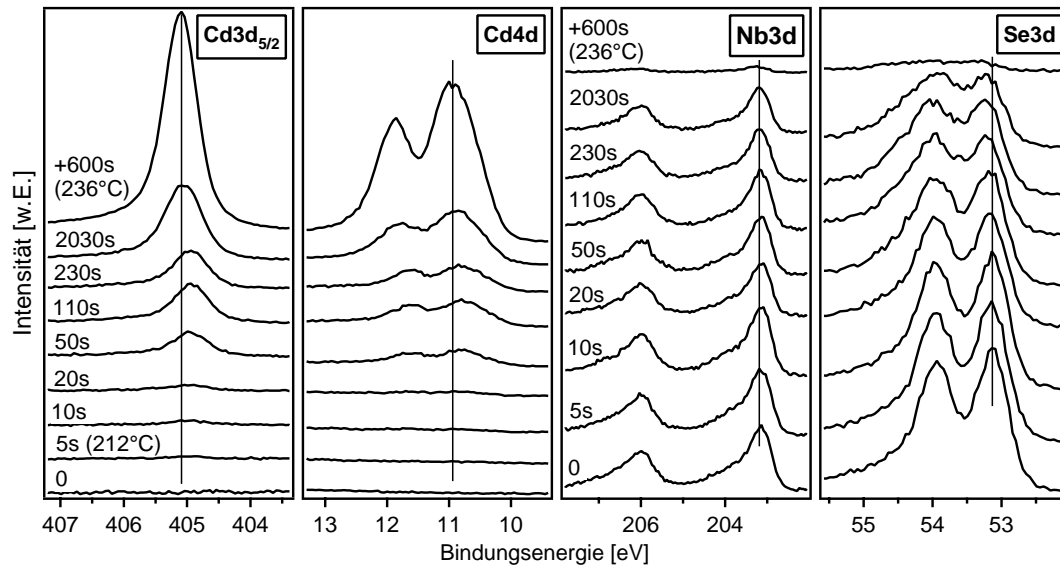


Abbildung 9.8: XP-Spektren bei der schrittweisen Cd-Deposition auf ein NbSe₂-Substrat. Dargestellt sind die $Cd\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 4d$ -Linien des Cd sowie die $Nb\ 3d$ - und $Se\ 3d$ -Emissionen des NbSe₂.

ist auch die zur Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen verbreitete Prozessführung zu berücksichtigen. So erfordert die übliche Superstrat-Konfiguration anstatt der Verwendung von TMDCs als Substratmaterialien deren Abscheidung auf CdTe. Im Rahmen einer im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt angefertigten Diplomarbeit wurden erste Versuche zur Deposition von VS₂-Schichten auf CdTe-Substrate mittels eines „Hot-Wire“-CVD-Prozesses durchgeführt [321]. Dabei konnten zwar nahezu stöchiometrische VSe₂-Schichten abgeschieden werden, jedoch wurde auch hier ein großer Grenzflächendipol beobachtet. Als Ursache sind die nicht optimierten Präparationsbedingungen anzuführen, die keine definierte Kontaktbildung erlauben.

9.1.2 Die Grenzfläche NbSe₂/Cd

Zuvor wurde gezeigt, dass die CdTe-Abscheidung auf eine TMDC-Oberfläche (bei Raumtemperatur) zur Bildung einer Cd-Zwischenschicht führt. Um ein besseres Verständnis für die elektronischen Eigenschaften an der TMDC/Cd-Grenzfläche zu erlangen, soll daher im Folgenden ein Modellexperiment diskutiert werden, bei dem ein im UHV gespaltnener NbSe₂-Einkristall schrittweise mit elementarem Cd bedampft ($T_S=RT$) wurde.

Die dabei aufgenommenen XP-Spektren sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Aus den Verläufen der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie sowie der normierten PES-Intensitäten in Abbildung 9.9(a) bzw. 9.9(b) wird ersichtlich, dass die Cd-Deposition auf NbSe₂ mit komplexen Vorgängen an der Oberfläche verbunden ist. Bis zu einer Aufdampfzeit von 20 s ist nur eine geringe Zunahme des $Cd\ 3d_{5/2}$ -Signals festzustellen. Anschließend steigt die Intensität bis 120 s deutlich an, um dann bis 230 s erneut auf einem nahezu konstanten Wert zu verharren. Selbst nach einer Depositionszeit von 2030 s hat sich die $Cd\ 3d_{5/2}$ -Intensität verglichen mit der nach 230 s nur etwa verdoppelt. Die Abschwächung der $Se\ 3d$ -Emissionen des NbSe₂ erfolgt in umgekehrter Weise. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist zur völligen

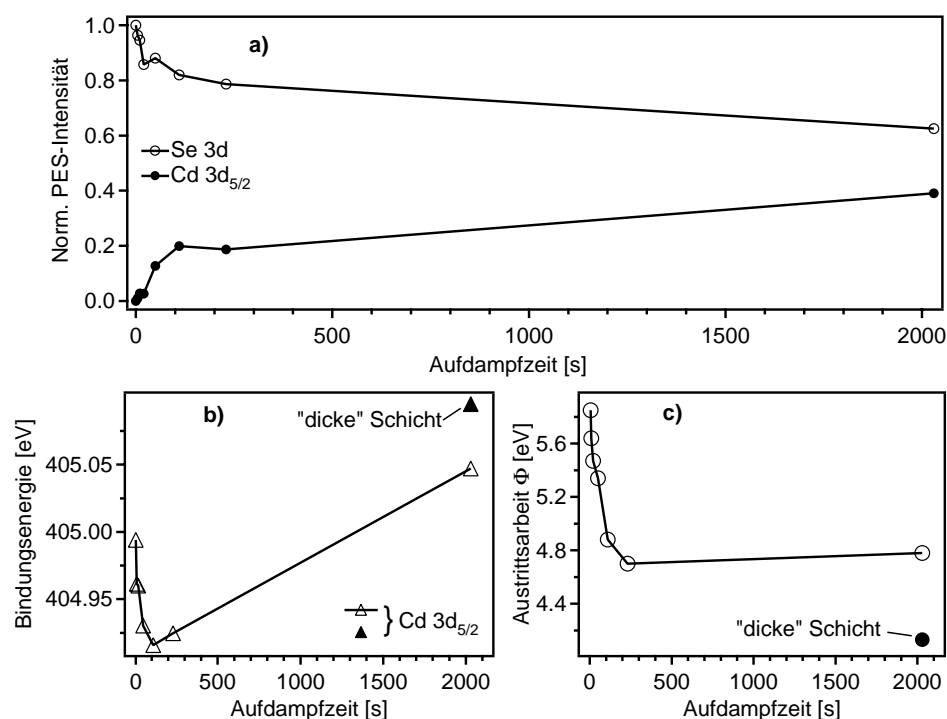


Abbildung 9.9: Verlauf der normierten PES-Intensitäten (a), der $Cd 3d_{5/2}$ -Bindungsenergie (b) sowie der Austrittsarbeit (c) bei der schrittweisen Cd-Abscheidung auf ein NbSe₂-Substrat.

Unterdrückung des Substrat-Signals eine Schichtdicke von mindestens 50 Å erforderlich. Diese konnte im vorliegenden Fall lediglich durch eine Erhöhung der Quelltemperatur von 212°C auf 236°C und somit einer deutlichen Steigerung der Verdampfungsrate erzielt werden. Eine Kalibrierung der Cd-Quelle mit Hilfe des Schwingquarzes wurde nicht durchgeführt, um die Verunreinigung der Vakuumkammer mit dem toxischen Cd so gering wie möglich zu halten. Dennoch weist der Intensitätsverlauf darauf hin, dass es bei der Cd-Deposition zur Bildung 3-dimensionaler Cluster auf der Oberfläche kommt. Im Vergleich zur zuvor beschriebenen NbSe₂/CdTe-Grenzfläche ist hier eine deutlich stärkere Neigung zum Inselwachstum festzustellen. Betrachtet man gleichzeitig den Bindungsenergieverlauf der $Cd 3d_{5/2}$ -Emission, so wird deutlich, dass sich die Vorgänge an der Oberfläche nicht allein durch Adsorption und Clusterbildung beschreiben lassen. Selbst unter der Annahme, dass bei Anlagerung der Cd-Atome an der Oberfläche kein Ladungstransfer ins NbSe₂ erfolgt, kann die Bindungsenergie adsorbierter Atome nicht kleiner sein, als die des elementaren Cd ($E_{Cd 3d(5/2)}(Cd) = 405,07$ eV), da ein umgekehrter Ladungstransfer vom NbSe₂ ins Cd und somit eine Erhöhung der Elektronendichte aufgrund der großen Austrittsarbeitendifferenz auszuschließen ist. Zunächst wird der Bindungsenergiewert des Cd⁰ allerdings deutlich unterschritten und erst nach dem letzten Aufdampfschritt erreicht. Es stellt sich folglich die Frage, wodurch diese kleinere Bindungsenergie verursacht wird. Eine chemische Grenzflächenreaktion, die zur Bildung von CdSe und elementaren Nb führt, ist schon allein aus thermodynamischen Aspekten sehr unwahrscheinlich, da die Bildungsenthalpie von CdSe ($\Delta H_f^0 = -32,6$ kcal/mol [322]) deutlich kleiner ist als die der TMDCs der fünften Nebengruppe ($\Delta H_f^0 > -60$ kcal/mol [244]). Zudem ergeben sich auch aus den XP-Spektren keinerlei Hinweise auf zusätzliche, chemisch verschobene Kompo-

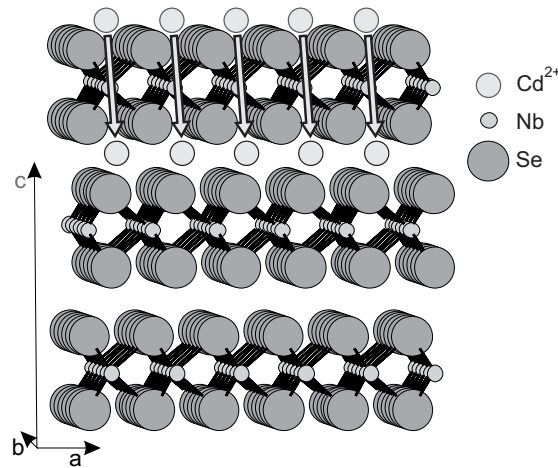


Abbildung 9.10: Schematische Darstellung der Cd-Interkalation in ein NbSe₂-Wirtsgitter.

nenten, welche auf eine Grenzflächenreaktion schließen lassen.

Eine andere denkbare Erklärung stellt die Interkalation dar. Hierbei handelt es sich um eine „topotaktische Einlagerungsreaktion“, bei der Gastatome in die „van-der-Waals-Lücken“ des schichtartig aufgebauten Wirtsgitters eingebaut werden, ohne dabei dessen Struktur zu verändern [323]. Eine näherungsweise Beschreibung des Einflusses der Interkalation auf die elektronischen Eigenschaften erfolgt häufig im sogenannten „Rigid Band Model“ (RBM). Danach füllen die von den Gastatomen übertragenen Elektronen unbesetzte Zustände im Leitungsband des Wirts, die Bandstruktur bleibt dadurch aber nahezu unberührt. In der Praxis wird diese Annahme jedoch meist nicht erfüllt, da neben den kristallographischen (z.B. Aufweitung des Gitters) auch die elektronischen Eigenschaften (Bandlücke, Breite der Bänder etc.) verändert werden [323, 324]. Bei der Interkalation handelt es sich um eine Redoxreaktion, deren Triebkraft sich aus einem ionischen (ΔG_{ion}) und einem elektronischen Anteil ($\Delta G_{elektron}$) zusammensetzt [325]:

$$\Delta G_m = \Delta G_{ion} + \Delta G_{elektron} \quad (9.5)$$

ΔG_m steht für die Differenz der freien Enthalpie zwischen einem Atom in einer Metallbindung und dem im interkalierten Zustand. Der ionische Beitrag, der experimentell kaum zugänglich ist, fasst die Wechselwirkungen zwischen dem Gast und dem umgebenden Wirtsgitter, aber auch die der eingelagerten Kationen untereinander, zusammen. Der elektronische Anteil entspricht dem Unterschied der Austrittsarbeiten von Gast und Wirt. Der mit der Interkalation verbundene Elektronentransfer ist demnach möglich, wenn gilt: $\Phi_{Wirt} > \Phi_{Gast}$. Diese Voraussetzung ist für das Materialpaar NbSe₂/Cd mit $\Phi_{NbSe_2} - \Phi_{Cd} = 5,85 \text{ eV} - 4,19 \text{ eV} = 1,66 \text{ eV}$ auf alle Fälle erfüllt. Gleichzeitig besitzt das positiv geladene Cd-Ion einen Ionenradius ($\text{Cd}^+ = 1,14 \text{ \AA}$, $\text{Cd}^{2+} = 0,97 \text{ \AA}$), der durchaus mit denen typischer Interkalate wie Na^+ ($0,97 \text{ \AA}$) oder $\text{Cu}^{+/2+}$ ($0,96 \text{ \AA} / 0,72 \text{ \AA}$) zu vergleichen ist [244]. Aus diesem Grund ist eine Einlagerung des Cd in die van-der-Waals-Lücken thermodynamisch durchaus denkbar. Eine schematische Darstellung der Cd-Interkalation in ein NbSe₂-Wirtsgitter ist in Abbildung 9.10 illustriert. Dabei wurde vernachlässigt, dass die Einlagerung nicht auf direktem Wege, sondern auch über andere Interkalationspfade wie beispielsweise Stufenkanten erfolgen kann [326]. Weiterhin muss nicht zwingend jede van-der-Waals-Lücke mit einem Cd-Ion besetzt werden [326]. Außerdem wurde vereinfachend

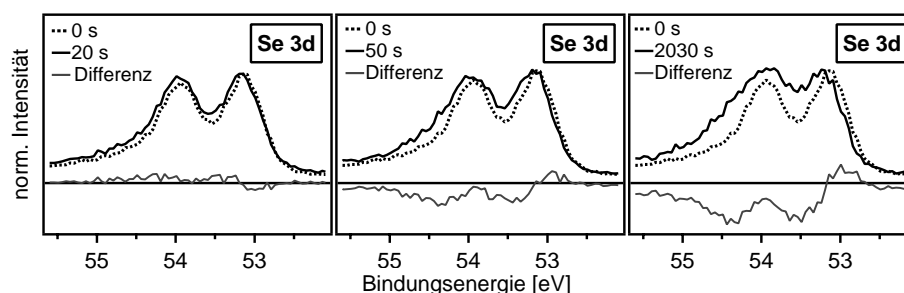


Abbildung 9.11: *Se 3d*-Differenzspektren bei der Cd-Deposition auf ein NbSe₂-Substrat. Hierbei wird jeweils das Spektrum nach einer bestimmten Bedampfungszeit mit dem der frisch gespaltenen Probe verglichen. Die Normierung erfolgte auf das Maximum des Ausgangsspektrums.

eine vollständige Ionisierung der Cd-Atome angenommen.

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass durch die Abgabe von Elektronen eigentlich eine Verschiebung der *Cd 3d_{5/2}*-Bindungsenergie zu größeren Werten zu erwarten ist. Dies muss allerdings bei der Interkalation nicht zwangsläufig der Fall sein, stattdessen kann die chemische Verschiebung auch in die umgekehrte Richtung erfolgen. Zum einen wird die positive Ladung des interkalierten Cd-Ions teilweise durch die Polarisation der umgebenden Chalkogenatome abgeschirmt, zum anderen hängt der gemessene Bindungsenergiewert von der absoluten Lage des Fermi-niveaus ab, welches sich immer dem Fermi-niveau des Spektrometers angleicht (siehe Abbildung 5.9). Betrachtet man eine absolute Energieskala, so liegt das Fermi-niveau aufgrund der größeren Austrittsarbeit des NbSe₂ dort tiefer als im Cd. Folglich ist der als Bindungsenergie gemessene Abstand zwischen der *Cd 3d_{5/2}*-Emission und dem Fermi-niveau im NbSe₂ kleiner als im metallischen Cd.

Auch die in Abbildung 9.8 gezeigten *Nb 3d*- und *Se 3d*-Emissionen deuten an, dass die Cd-Abscheidung auf NbSe₂ mit Interkalationsvorgängen verbunden ist. Wie bereits erwähnt, können die Intensitätsverläufe (siehe Abbildung 9.9(a)) zwar auf Inselwachstum zurückgeführt werden, allerdings bedingt die Interkalation ebenfalls nur eine geringe Abnahme des Substratsignals. Die Bindungsenergie der *Nb 3d_{5/2}*-Linie beträgt nach der Spaltung der Probe bei $E_{Nb\,3d(5/2)}(NbSe_2) = 203,14 \pm 0,05$ eV. Durch die Cd-Deposition sind keine signifikanten Veränderungen in den Spektren festzustellen. Eigentlich kann nach dem RBM eine Zunahme der Bindungsenergie infolge der Anhebung des Fermi-niveaus durch die Interkalation erwartet werden. Die vom Interkalat abgegebenen Elektronen füllen jedoch vorwiegend *Nb 3d*-abgeleitete Zustände auf. Der daraus resultierende Anstieg der Elektronendichte am Nb führt in den Spektren zu einer energetischen Verschiebung zu niedrigeren Werten. Da sich offensichtlich im vorliegenden Fall beide Effekte gerade kompensieren, ist keine Änderung der *Nb 3d*-Bindungsenergie ersichtlich.

Im Gegensatz dazu verändern sich die *Se 3d*-Linien signifikant mit der Aufdampfzeit. Zur Verdeutlichung dieser Unterschiede sind in Abbildung 9.11 Differenzspektren für unterschiedliche Depositionszeiten dargestellt. Während der Vergleich des *Se 3d*-Spektrums nach 20 s mit dem der frisch gespaltenen Probe ($E_{Se\,3d(5/2)}(NbSe_2) = 53,14 \pm 0,05$ eV) nur geringe Abweichungen erkennen lässt, ergibt sich mit zunehmender Bedampfungszeit eine stetige Verbreiterung der Emissionslinie. Diese kann sowohl durch eine zweite Komponente als auch durch eine Zunahme der Halbwertsbreite verursacht werden. Die größere

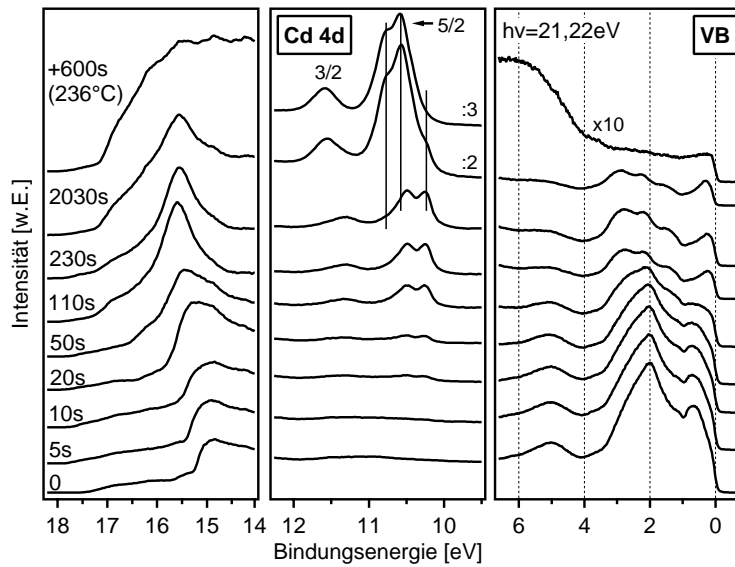


Abbildung 9.12: UP-Spektren bei der schrittweisen Cd-Deposition auf ein NbSe₂-Substrat. Dargestellt sind die Sekundärelektronenkanten, das Cd 4d-Niveau sowie der Valenzbandbereich. Im Gegensatz zu den Spektren in Abbildung 9.2 wurde diese Spektrenserie in Normalenemission (90°) aufgenommen.

Bindungsenergie der zusätzlichen Komponente ist eine Folge der interkalationsinduzierten Anhebung des Fermi-niveaus. Veränderte Halbwertsbreiten werden auf die sich zeitlich ändernde Koordination der Se-Atome mit den in den van-der-Waals-Lücken mobilen Cd-Ionen zurückgeführt, was zu einer Vielzahl energetisch unterschiedlicher Endzustände führt. Eine andere Erklärung geht von einem Endzustandseffekt aus. Dieser resultiert aus der stärkeren Abschirmung des Photolochs durch die zusätzlichen, delokalisierten Elektronen, welche infolge der Interkalation ins Leitungsband überführt wurden. Eine Zusammenstellung entsprechender Literatur findet sich bei Jaegermann et al. [327]. Demzufolge wäre auch für das Nb 3d-Niveau eine Vergrößerung der Halbwertsbreite zu erwarten. Dies ist hier allerdings nicht zu beobachten, weshalb angenommen werden kann, dass die Veränderungen in den Se 3d-Spektren überwiegend auf eine weitere Komponente zurückzuführen sind.

Die UP-Spektren dieser Probe sind in Abbildung 9.12 gezeigt. Idealerweise sollte das PE-Signal an der Sekundärelektronenkante sprunghaft abfallen, da Elektronen mit einer kleineren kinetischen Energie die Probe nicht mehr verlassen können. Allerdings erfährt die Sekundärelektronenkante in den Spektren eine spektrometerbedingte Gaussverbreiterung. Aufgrund der geringen kinetischen Energie der Elektronen wird bei UPS-Messungen in der Regel eine „Saugspannung“ angelegt, um die Elektronen zusätzlich in Richtung des Analysators zu beschleunigen. Vor allem bei kleineren Substraten besteht die Gefahr, auch Elektronen vom Probenhalter zu detektieren, wodurch unter Umständen die Sekundärelektronenkante im Spektrum nicht mehr eindeutig zu bestimmen ist. Die im Falle der verwendeten TMDC-Proben typischerweise zu beobachtenden kleineren Stufen sind jedoch eine Folge nicht perfekter Spaltflächen und somit der Stufen auf den van-der-Waals-Oberflächen. Aus dem in Abbildung 9.9(c) illustrierten Verlauf der Austrittsarbeit geht hervor, dass diese ausgehend von $\Phi = 5,85$ eV für die frisch gespaltene NbSe₂-Oberfläche zunächst sehr rasch um ca. 1 eV absinkt, um dann ab einer Cd-Depositionszeit um 100 s

auf einem nahezu konstanten Niveau zu verharren. Erst durch die gesteigerte Verdampfungsrate im Zuge des letzten Depositionsschrittes wird die für metallisches Cd typische Austrittsarbeit von $\Phi = 4,15$ eV erreicht. Diese Abnahme der Austrittsarbeit während der ersten Aufdampfschritte kann nicht allein durch die Interkalation begründet werden, da in diesem Fall das Absinken der Austrittsarbeit mit einer gleichzeitigen (interkalationsinduzierten) Anhebung des Fermi-niveaus um den gleichen Betrag korreliert wäre. Folglich muss es an der Oberfläche auch zur Adsorption von Cd-Atomen und einem damit einhergehenden Ladungstransfer kommen. Unter Berücksichtigung der PE-Spektren ergibt sich hinsichtlich der Vorgänge an der Oberfläche folgendes Bild:

- *Erste Depositionsschritte:*

Die Cd-Atome werden zum größten Teil auf der Oberfläche adsorbiert.

Diese Annahme beruht einerseits auf der Abschwächung (Zunahme) der NbSe₂- (Cd-) Intensität in den XP-Spektren und andererseits auf den marginalen Veränderungen in den UP-Valenzbandspektren. Zudem ist der große Dipol lediglich durch die Adsorption zu erklären.

- *Ab einer Bedampfungszeit von etwa 50-100 s:*

Mit zunehmender Aufdampfzeit setzt irgendwann die Interkalation ein.

Hierfür sprechen die zuvor diskutierten Bindungsenergieverläufe sowie die veränderte Valenzbandstruktur in den UP-Spektren. Offensichtlich ist für dieses System das RBM-Modell nicht erfüllt. Die nahezu konstanten XP-Intensitätsverläufe sind eine Folge der Interkalation, aber auch des Inselwachstums auf der NbSe₂-Oberfläche.

- *Letzter Depositionsschritt:*

Erst nach dem letzten Aufdampfschritt wird eine geschlossene, metallische Cd-Schicht erreicht.

Die Cd 4d_{5/2}-Emissionen in Abbildung 9.12 weisen eine signifikante „Doppelstruktur“ auf. Als Ursache hierfür ist ein gerichtetes Aufwachsen der Cd-Inseln bzw. der Cd-Schicht denkbar. So wurde beispielsweise bereits für die Cu-Abscheidung auf TiSe₂ mittels LEED eine (111)-Orientierung der Metallschicht nachgewiesen [177]. Für geringere Bedampfungszeiten ist die Doppelstruktur zunächst um etwa 0,3 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Vergleicht man die Cd 4d_{5/2}-Emissionen nach 230 s und 2030 s, so zeigt letztere eine kleine Schulter auf der niederenergetischen Seite, deren Bindungsenergie mit dem Maximum der Cd 4d_{5/2}-Linie nach 230 s übereinstimmt. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Doppelstruktur bei geringen Bedeckungen aus mindestens zwei, vermutlich sogar aus drei Komponenten zusammensetzt. Da die Komponente mit der kleinsten Bindungsenergie zunehmend intensitätsschwächer wird, wird in dieser das interkalierte Cd identifiziert. Die beiden anderen Komponenten stammen vom orientiert aufwachsenden, metallischen Cd. In den XP-Spektren ist diese Feinaufspaltung aufgrund des schlechteren spektralen Auflösungsvermögens nicht ersichtlich. Dementsprechend wäre zur genauen Bestimmung des Cd 3d_{5/2}-Bindungsenergieverlaufs eigentlich eine Anpassung mit mehreren Komponenten erforderlich. Die Menge des während der ersten Aufdampfschritte adsorbierten Cd ist so gering, dass dieses auch in den UP-Spektren nicht beobachtet werden kann.

Um den Einfluss von Hybridisierungseffekten auf die Cd 4d-Emission zu verdeutlichen, wurden während der schrittweisen Cd-Abscheidung auf NbSe₂ UP-Spektren unter Variation des Winkels zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator aufgenommen.

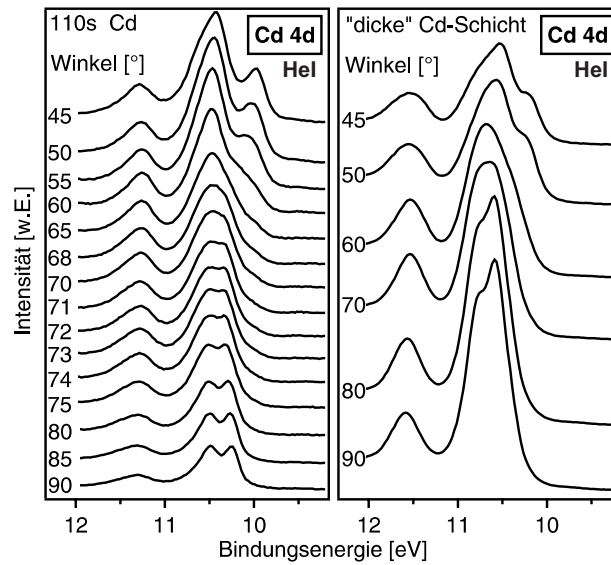


Abbildung 9.13: Unter verschiedenen Winkeln aufgenommene UP-Spektren bei der schrittweisen Cd-Abscheidung auf ein NbSe₂-Substrat. Dargestellt sind Spektrenserien der *Cd 4d*-Emission nach einer Depositionszeit von 110 s (**links**) sowie nach dem letzten Aufdampfschritt (**rechts**). Variiert wurde dabei der Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator.

In Abbildung 9.13 sind die entsprechenden Spektrenserien für zwei unterschiedliche Aufdampfschritte dargestellt. Es zeigt sich, dass bei flacherem Austrittswinkel der Photoelektronen zusätzliche Komponenten in den Spektren erscheinen, während andere an Intensität verlieren oder sogar gänzlich verschwinden. Dies ist ein eindeutiger Beleg für vorliegende Bandstruktureffekte, welche die Form der *Cd 4d*-Emission maßgeblich beeinflussen. Das Auftreten der *Cd 4d*_{5/2}-Doppelstruktur im in Normalenemission aufgenommenen UP-Spektrum nach dem letzten Aufdampfschritt (dicke Schicht) wurde zuvor mit dem orientierten Wachstum der Cd-Schicht begründet. Auf die Hybridisierung kann die Doppelstruktur dagegen nicht zurückgeführt werden. Diese Annahme beruht auf dem Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum in Abbildung 7.3. Obwohl diese Messung unter den gleichen Voraussetzungen (dicke Cd-Schicht, Normalenemission) vorgenommen wurde, ist die charakteristische Doppelstruktur dort nicht zu beobachten. Es ist folglich von einem Effekt auszugehen, der durch das orientierte Schichtwachstum auf NbSe₂ verursacht wird. Ergänzende Strukturuntersuchungen mittels LEED konnten an dieser Stelle leider nicht durchgeführt werden.

Die Cd-Abscheidung auf NbSe₂ ist mit komplexen Vorgängen auf der Substrat-Oberfläche verbunden. Hierzu zählen neben der Adsorption und dem inselförmigen Schichtwachstum zudem die Interkalation der Cd-Atome. Obwohl diese Einlagerung für das System NbSe₂/CdTe nicht zu beobachten war, veranschaulicht das im Grunde recht einfache Modellexperiment, von welch komplizierten Prozessen die Grenzflächenbildung geprägt sein kann.

9.2 Oxide

Neben den TMDCs zeichnen sich auch einige Übergangsmetalloxide durch große Austrittsarbeiten aus. Des Weiteren lassen sich in Abhängigkeit der jeweiligen Sauerstoff-Defektkonzentration elektrische Leitfähigkeiten von voll isolierend bis metallisch leitend erreichen [173]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch die Oxide V_2O_5 und $LiCoO_2$ hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Ohm'schen Kontaktierung von CdTe-Schichten untersucht. In den letzten Jahren waren diese Oxide Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten, was insbesondere auf den möglichen Einsatz als Kathodenmaterialien für Interkalationsbatterien zurückzuführen ist [328, 329]. Ursache hierfür ist wie bei den TMDCs die schichtartige, zweidimensionale Kristallstruktur. Dabei sind die Metall-Atome innerhalb der Schichten oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Oder anders ausgedrückt: Die Sauerstoffatome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, in welchen die (111)-Ebenen der Oktaederlücken von Metallatomen besetzt sind [329, 330]. Für den Zusammenhalt der einzelnen Schichten sorgen schwache Bindungen zwischen den Metallatomen sowie den Sauerstoffatomen der nächsten Schicht. Eine nähere Betrachtung der elektronischen Struktur beider Oxide erfolgt anhand der jeweiligen PE-Spektren.

9.2.1 Die Grenzfläche CdTe/ V_2O_5

Die chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oxidschichten hängen im Allgemeinen sehr stark von den gewählten Herstellungsbedingungen ab. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur zahlreiche Studien, in welchen die Auswirkungen unterschiedlicher Präparationsparameter (Substrattemperatur, Temperung in Ar- oder oxidierender O_2 -Atmosphäre, Ionenätzen etc.) auf V_2O_5 -Schichten untersucht werden [190, 330, 331]. Es zeigt sich, dass bei Raumtemperatur nahezu stöchiometrische V_2O_5 -Schichten abgeschieden werden können. Wu berichtet dabei in seiner Doktorarbeit von einer geringen Sauerstoff-Defektkonzentration um 4% [190]. Das stöchiometrische V_2O_5 ist aufgrund seiner relativ großen Bandlücke ($E_g = 2,35$ eV [330]) ein Isolator, jedoch kann durch die Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit erreicht werden. Somit ist die zuvor erwähnte Defektkonzentration für die angestrebte Verwendung als Rückkontaktmaterial durchaus erwünscht. Die Anzahl an Sauerstoff-Leerstellen nimmt mit steigender Substrattemperatur zu, d.h. es bildet sich unterstöchiometrisches V_2O_{5-x} [330]. Dies gilt im übrigen auch für nachfolgende Temperschritte unter (reduzierender) Vakuum- oder Ar-Atmosphäre [190, 331]. Im Gegensatz dazu bedingt das Heizen in oxidierender O_2 -Atmosphäre ein teilweises Ausheilen der Defekte [190, 330]. Dem Vorteil der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit steht die Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Sauerstoff-Leerstellenkonzentration gegenüber [190]. Während sich V_2O_5 -Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, durch Austrittsarbeiten > 6 eV auszeichnen, bewirkt die anschließende Temperung ein Absinken auf Werte um 5 eV. Aus diesem Grund erfolgte die Präparation der CdTe/ V_2O_5 -Kontakte ausschließlich bei Raumtemperatur. Während die sukzessive V_2O_5 -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD) ausführlich beschrieben werden soll, wird auf die umgekehrte Vorgehensweise (CdTe-Deposition auf V_2O_5) nicht im Detail eingegangen. Jedoch werden die Erkenntnisse aus den entsprechenden SXP-Spektrenserien (siehe Abschnitt 11.4 im Anhang) bei der Diskussion berücksichtigt.

In Abbildung 9.14 sind die im Verlauf der schrittweisen V_2O_5 -Deposition auf CdTe aufgenommenen XP-Spektren dargestellt. Durch die V_2O_5 -Bedeckung verschieben sich

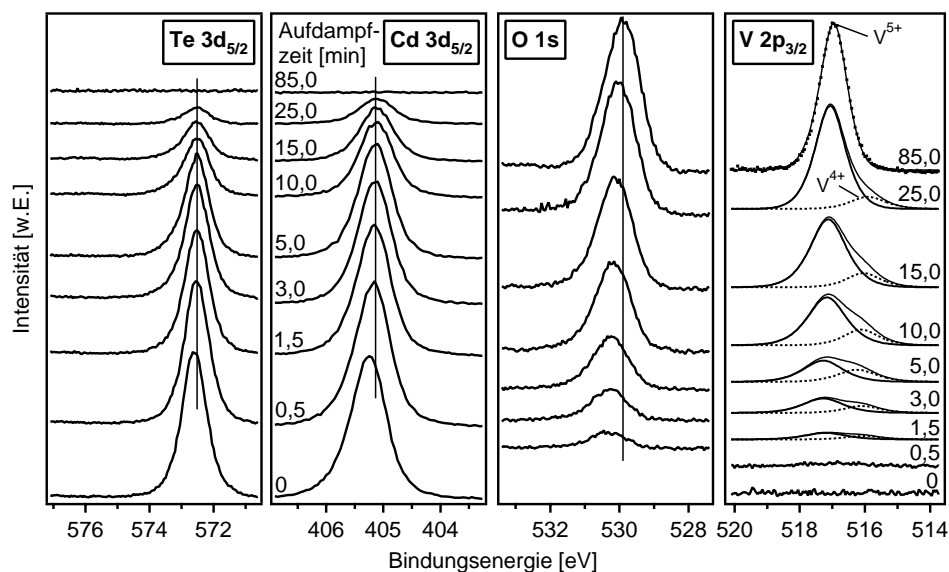


Abbildung 9.14: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V_2O_5 -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = RT$. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe-Substrats und andererseits die $O\ 1s$ - sowie die $V\ 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V_2O_5 -Schicht. Für die $V\ 2p_{3/2}$ -Emissionen sind zudem die resultierenden Anpassungen mit den vorliegenden Oxidationsstufen des V eingezeichnet.

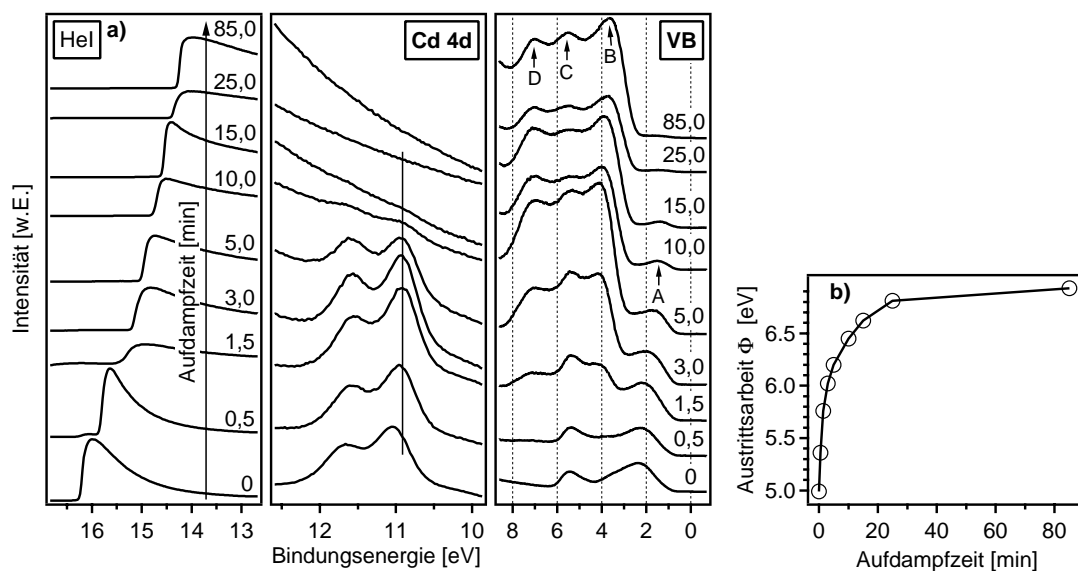


Abbildung 9.15: UP-Spektren (a) und Austrittsarbeitsverlauf (b) bei der schrittweisen V_2O_5 -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat bei $T_S = RT$. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkanten, die $Cd\ 4d$ -Emissionen und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe-Substrats als Folge einer Bandverbiegung um 0,08 eV zu kleineren Bindungsenergien. Dadurch ergibt sich für die resultierende Barrierenhöhe ein Wert von $\Phi_B = 0,82 \pm 0,1$ eV. Die kontinuierliche Abschwächung der CdTe-Emissionen lässt Frank-van-der-Merwe-Wachstum vermuten. Zudem kann eine Aufdampfrate im Bereich 1 Å/min abgeschätzt werden. Die $O\ 1s$ -Linien nach den ersten Depositionsschritten sind verglichen mit der der „dicken“ V_2O_5 -Schicht nach 85 min ($E_{O\ 1s}(V_2O_5) = 529,90 \pm 0,05$ eV) um etwa 0,4 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Gleichzeitig lassen die $V\ 2p_{3/2}$ -Emissionen eine Schulter auf der niederenergetischen Seite erkennen. Die resultierenden Anpassungen verdeutlichen eine zweite, um 1 eV verschobene Komponente. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der Literatur stammt diese Emission von reduzierten V-Atomen mit der formalen Oxidationsstufe +4 [190, 330–333]. Gegenüber dem V^{5+} im stöchiometrischen V_2O_5 weist das V^{4+} eine erhöhte Elektronendichte auf, was in den Spektren eine kleinere Bindungsenergie bedingt. Es scheidet sich offensichtlich zunächst unterstöchiometrisches V_2O_{5-x} auf dem CdTe-Substrat ab. Dies ist auch die Ursache für die zu größeren Bindungsenergien verschobenen $O\ 1s$ -Linien. Nach dem letzten Aufdampfschritt ist keine V^{4+} -Komponente mehr im zugehörigen $V\ 2p_{3/2}$ -Spektrum zu erkennen, es liegt somit stöchiometrisches V_2O_5 vor, welches sich durch eine Bindungsenergie von $E_{V\ 2p_{3/2}}(V_2O_5) = 516,96 \pm 0,05$ eV auszeichnet. Diese Annahme wird durch die quantitative Analyse bestätigt. So ergibt sich aus den $O\ 1s$ und $V\ 2p$ -Intensitäten unter Berücksichtigung der jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren gemäß Gleichung 5.12 ein O / V-Verhältnis von 2,43.

Die UP-Spektren in Abbildung 9.15(a) untermauern die zuvor gewonnenen Erkenntnisse. Zum einen führt die festgestellte Bandverbiegung von 0,08 eV erwartungsgemäß nach dem ersten Aufdampfschritt zu einer entsprechenden Verschiebung der $Cd\ 4d$ -Emission zu kleineren Werten. Ferner bestätigen die Valenzbandspektren die Entstehung unterstöchiometrischen V_2O_{5-x} im unmittelbaren Kontaktbereich: Ausgehend von der Valenzbandstruktur des CdTe bilden sich mit zunehmender Aufdampfzeit allmählich die charakteristischen Strukturen des V_2O_5 aus [190, 331]. In der Literatur finden sich Bandstrukturrechnungen [334, 335], deren Ergebnisse weitgehend mit den Erkenntnissen aus experimentellen Studien in Einklang stehen [190]. So wird davon ausgegangen, dass die Valenzbandstruktur B (3,6 eV) ausschließlich $O\ 2p$ -Charakter besitzt, die Emissionen C (5,5 eV) und D (7,0 eV) dagegen von bindenden $O\ 2p$ - $V\ 3d$ -Hybridorbitalen stammen. Die Struktur A bei etwa 1,4 eV, die überwiegend $V\ 3d$ -Charakter aufweist, wird von antibindenden $O\ 2p$ - $V\ 3d$ -Kombinationen gebildet. Beim stöchiometrischen V_2O_5 liegt dieses Niveau in der Bandlücke und ist nicht besetzt. Allerdings bedingt die Existenz neutraler Sauerstoff-Leerstellen eine erhöhte Elektronenkonzentration der umliegenden V-Atome. Die zusätzlichen Elektronen werden dabei in unbesetzten $V\ 3d$ -Orbitalen lokalisiert, was mit einer Reduktion der V-Atome ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$) verbunden ist. Das Auftreten der Emission A ist damit als Indikator für die Bildung unterstöchiometrischen V_2O_{5-x} zu betrachten. Ist die $V\ 3d$ -Struktur im vorliegenden Fall während der ersten Aufdampfschritte zunächst noch mit den Valenzbandemissionen des CdTe superponiert, so ist diese nach 10 bzw. 15 min deutlich ausgeprägt. Da die Intensität mit der weiteren Schichtabscheidung abnimmt und schließlich nach einer Aufdampfzeit von 85 min nahezu vollständig verschwunden ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Sauerstoff-Defizit vor allem im Kontaktbereich auftritt.

Abbildung 9.15(b) zeigt den aus der bindungsenergetischen Lage der Sekundärelektronenkannten bestimmten Verlauf der Austrittsarbeit. Betrachtet man die Austrittsarbeitendifferenz zwischen dem mittels PVD abgeschiedenen CdTe-Substrat ($\Phi_{CdTe} = 4,99 \pm 0,05$ eV)

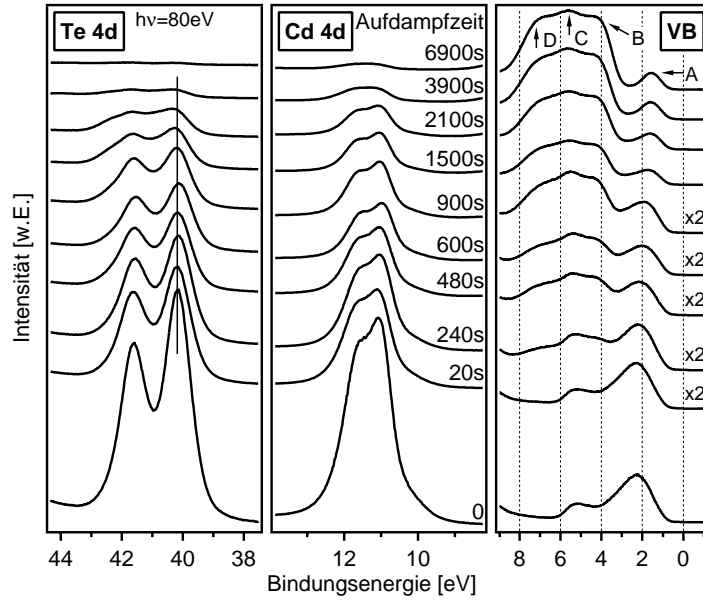


Abbildung 9.16: SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V_2O_5 -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat bei $T_S = RT$. Dargestellt sind neben den $Te\ 4d$ - und $Cd\ 4d$ -Emissionen des CdTe-Substrats zudem die zugehörigen Valenzbandspektren. Die Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 80\text{ eV}$ aufgenommen.

und der V_2O_5 -Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt ($\Phi_{V_2O_5} = 6,89 \pm 0,05\text{ eV}$), so ergibt sich ein Unterschied von $1,90\text{ eV}$. Es stellt sich die Frage, warum dieses große Kontaktpotenzial nicht zur Ausbildung eines Ohm'schen Kontaktes führt. Eine Erklärung stellt sicherlich das unterstöchiometrische V_2O_{5-x} im Grenzflächenbereich dar, welches sich, wie bereits zuvor erwähnt, im Vergleich zum V_2O_5 durch eine deutlich geringere Austrittsarbeit auszeichnet.

Trotzdem bleibt nach wie vor zu klären, weshalb das V_2O_5 -Wachstum zunächst von einer hohen Sauerstoff-Defektkonzentration geprägt ist. Aus diesem Grund wurden ergänzende Messungen am Synchrotron bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 80\text{ eV}$ durchgeführt. Dadurch kann insbesondere das $Te\ 4d$ -Niveau mit einer maximalen Oberflächenempfindlichkeit ($\lambda_e \approx 5\text{ \AA}$) erfasst werden. Die resultierenden SXP-Spektren sind in Abbildung 9.16 wiedergegeben. In den Valenzbandspektren sind die gleichen Strukturen wie bei den oben diskutierten UPS-Messungen (siehe Abbildung 9.15(a)) ersichtlich, jedoch unterscheiden sich die einzelnen Emissionen infolge der verschiedenen Anregungsquerschnitte hinsichtlich ihrer relativen Intensitäten. Im Gegensatz zu den UP-Spektren ist die $V\ 3d$ -Emission (A) nach dem letzten Aufdampfschritt nicht verschwunden, sondern weist im Verlauf der V_2O_5 -Deposition eine gleichbleibend hohe Intensität auf. Ursächlich hierfür ist zum einen der größere Anregungsquerschnitt für das $V\ 3d$ -Niveau bei $h\nu = 80\text{ eV}$ [215] und zum anderen die abgeschiedene V_2O_5 -Schicht selbst, welche auch nach dem letzten Aufdampfschritt noch einen Sauerstoff-Unterschuss besitzt. Diese Annahme wird außerdem durch die Struktur B, deren Bindungsenergie im Vergleich zum stöchiometrischen V_2O_5 um etwa $0,4\text{ eV}$ zu größeren Werten verschoben ist, gestützt. Somit lässt sich das Valenzbandspektrum nach dem letzten Aufdampfschritt etwa mit dem nach einer Depositionszeit von 10 min in Abbildung 9.15(a) vergleichen. Unglücklicherweise weisen die bei

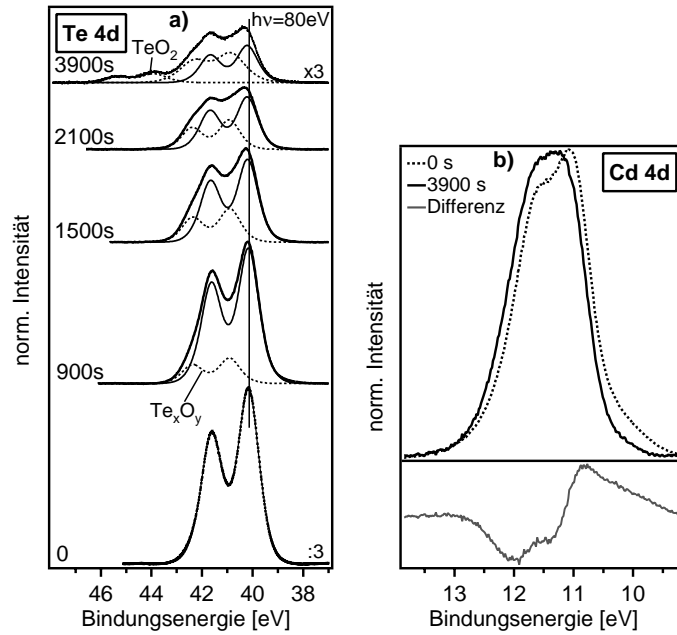


Abbildung 9.17: Anpassungen einiger *Te 4d*-Emissionslinien (a) sowie ein exemplarisches *Cd 4d*-Differenzspektrum im Verlauf der sukzessiven V_2O_5 -Deposition auf CdTe bei $T_S = RT$. Die SXP-Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 80 \text{ eV}$ aufgenommen. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die beiden Oxidkomponenten in Teilbild (a) gestrichelt dargestellt.

$h\nu = 80 \text{ eV}$ erfassbaren Rumpfniveaus des V_2O_5 wie beispielsweise das $V 3p$ ($\approx 41 \text{ eV}$) oder das $O 2s$ ($\approx 23 \text{ eV}$) sehr kleine Anregungsquerschnitte auf [215] und können daher nicht zur Beurteilung der Schichteigenschaften herangezogen werden. Die *Te 4d* und *Cd 4d*-Emissionen des CdTe-Substrats erfahren im Verlauf der V_2O_5 -Abscheidung eine kontinuierliche Intensitätsabschwächung. Nach den ersten Aufdampfschritten sind keine Verschiebungen der CdTe-Rumpfniveaus festzustellen, es bildet sich folglich keine Bandverbiegung im CdTe aus. Aus dem Referenzwert für den Abstand des *Te 4d*_{5/2}-Niveaus vom Valenzbandmaximum ($E_{Te 4d(5/2)} - E_{VBM}(CdTe) = 39,35 \pm 0,05 \text{ eV}$ [96]) und der gemessenen *Te 4d*_{5/2}-Bindungsenergie ergibt sich im vorliegenden Fall hinsichtlich der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des CdTe-Substrats ein Wert von $E_{VBM}(CdTe) = 0,83 \pm 0,05 \text{ eV}$. Da durch die Schichtabscheidung keine Bandverbiegung im CdTe induziert wird, entspricht dieser Wert auch der resultierenden Barrierenhöhe, was die diesbezüglichen Erkenntnisse aus den XPS-Messungen bestätigt.

Nach längerer Aufdampfzeit lassen die *Te 4d*-Emissionen eine Schulter auf der höher-energetischen Seite erkennen. Zur näheren Betrachtung sind diese in Verbindung mit den resultierenden Anpassungen in Abbildung 9.17(a) vergrößert dargestellt. Bei der nach 900 s auftretenden zusätzlichen Komponente, die eine Verschiebung um $0,75 \text{ eV}$ aufweist, handelt es sich um die Emission eines unstöchiometrischen Tellur-Oxids (Te_xO_y). Die weitere V_2O_5 -Abscheidung führt zu einem höheren Sauerstoff-Angebot an der Oberfläche, wodurch schließlich nach 3900 s die Bildung des sauerstoffreichen Oxids TeO_2 ermöglicht wird. In den Spektren äußert sich dies in Form einer dritten Komponente mit der für TeO_2 typischen Bindungsenergieverschiebung von $3,7 \text{ eV}$ zu größeren Werten (siehe Abschnitt 6.1.1). Die Oxidation des Cd kann im Gegensatz zum Te nur bedingt mit Hilfe

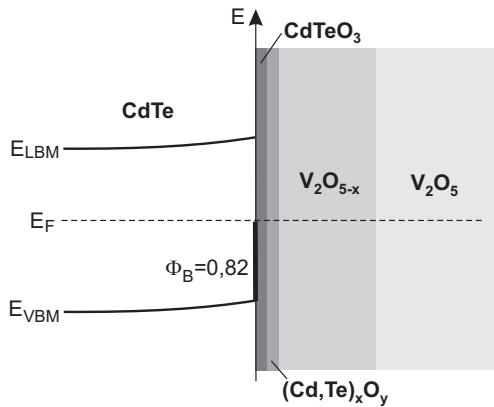


Abbildung 9.18: Schematischer Schichtaufbau des CdTe/ V_2O_5 -Kontaktes.

der PES beobachtet werden, da die chemische Verschiebung der beiden Komponenten CdTe und CdO in den Cd-Spektren nur sehr gering ist. Dennoch verdeutlicht der direkte Vergleich der $Cd\ 4d$ -Linie nach einer Aufdampfzeit von 3900 s mit der des unbedampften CdTe-Substrats in Abbildung 9.17(b) ein verändertes Linienprofil sowie eine geringfügige Bindungsenergieverschiebung zu größeren Werten. Demzufolge ist nicht nur das Te, sondern erwartungsgemäß auch das Cd im Oberflächenbereich oxidiert. Die SXP-Untersuchungen unterstreichen also, dass das Sauerstoff-Defizit im V_2O_5 eine Folge der Oxidation des CdTe-Substrats im Bereich der Grenzfläche ist. Zwar sind die Oxide TeO_2 ($\Delta H_f^0 = -77,1$ kcal/mol) und CdO ($\Delta H_f^0 = -61,7$ kcal/mol) unter thermodynamischen Gesichtspunkten stabiler als das CdTe ($\Delta H_f^0 = -24,1$ kcal/mol), jedoch sind deren Bildungsenthalpien deutlich kleiner als die des V_2O_5 mit $\Delta H_f^0 = -370$ kcal/mol [244, 254]. Trotzdem kommt es zur Oxidation des CdTe im Kontaktbereich, was erneut als Beleg dafür zu werten ist, dass mit Hilfe einer rein thermodynamischen Betrachtungsweise die Grenzflächenchemie nur unzureichend erfasst werden kann. Bei der Schichtabscheidung in umgekehrter Reihenfolge treten ebenfalls Grenzflächenreaktionen auf. Hierbei werden die zur Oxidation der aufwachsenden CdTe-Schicht im Grenzflächenbereich erforderlichen Sauerstoffatome dem V_2O_5 -Substrat entzogen (siehe Abbildung 11.15 im Anhang).

Trotz der sehr großen Austrittsarbeit kann auch durch die Verwendung des Oxids V_2O_5 keine kleine Kontaktbarriere zum CdTe realisiert werden. Mit Hilfe der PES konnte gezeigt werden, dass dies im Wesentlichen auf die chemischen Reaktionen im Grenzflächenbereich zurückzuführen ist. Eine schematisches Modell der resultierenden Schichtfolge ist in Abbildung 9.18 dargestellt. Die Oxidation des CdTe hat zwei Konsequenzen, die zwangsläufig die Entstehung einer großen Barriere für den Löchertransport bedingen: Zum einen bewirkt vermutlich schon allein die Zersetzung des CdTe als Folge der Oxidationsreaktionen ein gepinntes Fermi-niveau im Kontaktbereich. So konnte für oxidierte CdTe-Oberflächen hinsichtlich der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke generell ein Wert von $E_{VBM}(CdTe) = 0,87 \pm 0,05$ eV bestimmt werden (siehe Tabelle 7.2). Durch das Fermi-level-pinning sind die Eigenschaften des eigentlichen Kontaktmaterials im Grunde unerheblich. Andererseits führt die Oxidation des CdTe gleichzeitig zu einem Sauerstoff-Mangel in der aufwachsenden V_2O_5 -Schicht. Selbst wenn das Fermi-niveau des CdTe nicht gepinnt wäre, ließe sich somit mit den kleinen Austrittsarbeiten des unterstöchiometrischen V_2O_{5-x} kein Ohm'scher Kontakt verwirklichen.

Darüber hinaus lässt die Bandanpassung zwischen dem CdTe und dem V_2O_5 ohnehin keinen verlustfreien Transport der Löcher über die Grenzfläche erwarten, da aus der

Bandlücke einerseits und der n-Dotierung des V_2O_5 (siehe Abbildung 9.15) andererseits eine Valenzbanddiskontinuität > 1 eV abgeschätzt werden kann.

9.2.2 Die Grenzfläche CdTe/LiCoO₂

Die elektronische Struktur des ternären Übergangsmetalls LiCoO₂ war in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Studien [336–338]. Obwohl sich in der Literatur abhängig vom jeweiligen theoretischen Modell bzw. der Art der Interpretation der Messdaten unterschiedliche Angaben bezüglich der Bandlücke finden [336–338], kann von einem Wert um 1,3 eV ausgegangen werden. Wie bei allen Oxiden bestimmt der Herstellungsprozess maßgeblich die Volumeneigenschaften der abgeschiedenen LiCoO₂-Schichten. Des Weiteren konnten Ensling et al. [339] im Rahmen von PES-Untersuchungen zeigen, dass die Präparation in oxidierender Atmosphäre die Entstehung von Li-Oxiden der Form Li_xO_y begünstigt. Diese besitzen kleine Austrittsarbeiten, weshalb sie bei der Kontaktbildung zu vermeiden sind. Ebenso führen nachträgliche Temperschritte analog zum V_2O_5 zu Sauerstoff-Defekten und einer damit einhergehenden partiellen Reduktion der Co^{3+} -Ionen. Außerdem segregieren die Sauerstoffatome an der Oberfläche und fördern die Li_xO_y -Bildung. Ensling et al. [339] konnten durch die weitgehende Vermeidung dieser Oberflächenoxide Austrittsarbeiten im Bereich 5,3 eV erzielen. Die bei Substrattemperaturen $< 400^\circ C$ abgeschiedenen LiCoO₂-Schichten weisen eine unregelmäßige Belegung der Kationenplätze im Gitter auf [329]. Da dieser Effekt für die Kontaktbildung unerheblich ist, erfolgte die LiCoO₂-Deposition bei Raumtemperatur. Außerdem ist bei erhöhten Temperaturen eine gesteigerte Grenzflächenreaktivität (Oxidation des CdTe-Substrats) zu erwarten.

Die Abscheidung des LiCoO₂ erfolgte mit Hilfe der Magnetron-Sputterdeposition, wobei die eingestellten Sputterparameter (siehe Abschnitt 5.2.3) eine Depositionsrate von ca. 3,5 Å/min bedingen. Abbildung 9.19 zeigt die im Verlauf der sukzessiven LiCoO₂-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = RT$ aufgenommenen SXP-Spektren. Infolge der LiCoO₂-Abscheidung wird im CdTe-Substrat zunächst eine geringe Bandverbiegung hervorgerufen, wodurch sich die *Te 4d*- und *Cd 4d*-Linien zu größeren Bindungsenergien verschieben. Unter Berücksichtigung dieser Bandverbiegung kann eine Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,98 \pm 0,1$ eV ermittelt werden. Im Vergleich zum CdTe/ V_2O_5 -Kontakt (siehe Abbildung 9.16) zeichnet sich die CdTe/LiCoO₂-Grenzfläche durch eine deutlich höhere Reaktivität aus. So ist in den *Te 4d*-Spektren bereits nach dem ersten Depositionsschritt eine zusätzliche TeO_2 -Komponente zu erkennen, deren Intensität nur geringfügig geringer ist als die der CdTe-Emission. Auch die *Cd 4d*-Emissionen erfahren mit zunehmender Bedeckung sowohl eine Änderung der Linienform als auch eine geringfügige Bindungsenergieverschiebung, was auf die Überlagerung der CdTe- und CdO-Komponente zurückzuführen ist. Offenbar bedingt die LiCoO₂-Deposition zunächst die Entstehung einer CdTeO₃-Schicht im Kontaktbereich.

Die im Anhang wiedergegebene Spektrenserie (siehe Abbildung 11.17) verdeutlicht, dass sich die Grenzflächenreaktivität erwartungsgemäß sogar noch durch die Abscheidung bei höheren Temperaturen steigern lässt. Jedoch ist dabei gleichzeitig eine um 0,15 eV verringerte Barrierenhöhe festzustellen.

Der Anstieg der *Li 1s*-Halbwertsbreite mit zunehmender Depositionszeit ist mit dem Vorliegen mehrerer superponierter Li-Komponenten zu erklären. Aus der PES-Studie von Ensling et al. [339] geht hervor, dass für die in der LiCoO₂-Matrix gebundenen Li-Atome eine Bindungsenergie im Bereich 54,2 eV zu erwarten ist. Da die *Li 1s*-Linien insbesonde-

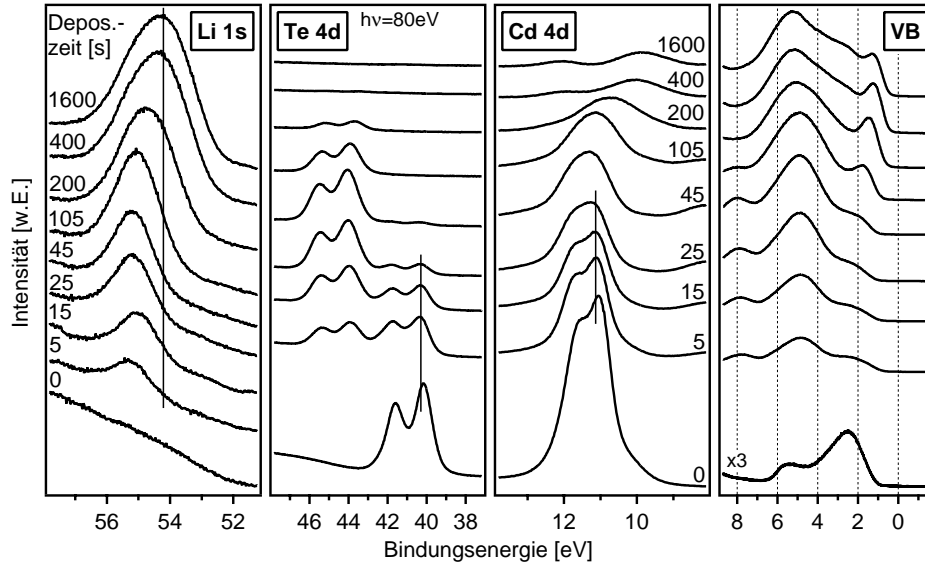


Abbildung 9.19: SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen LiCoO_2 -Abscheidung auf ein CdTe -Substrat bei $T_S = \text{RT}$. Dargestellt sind neben den $\text{Te } 4d$ - und $\text{Cd } 4d$ -Emissionen des CdTe -Substrats zudem die zugehörigen Valenzbandspektren. Die Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 80 \text{ eV}$ aufgenommen.

re bei geringen Bedeckungen eine um etwa 1 eV größere Bindungsenergie aufweisen, ist davon auszugehen, dass zunächst die Bildung verschiedener Li-Oxide (Li_2O , Li_2O_2 , LiO_2) begünstigt ist. Deren PES-Signal nimmt zwar im Verlauf der LiCoO_2 -Abscheidung ab, jedoch stellt auch die $\text{Li } 1s$ -Linie nach dem letzten Depositionsschritt eine Überlagerung der Li-Oxid- sowie der LiCoO_2 -Emission dar.

Die deutlich geringere Halbwertsbreite der $\text{Li } 1s$ -Linie in Abbildung 11.16 bestätigt diese Annahme. Hierbei wurde zunächst ein LiCoO_2 -Substrat präpariert und im Anschluss schrittweise mit CdTe bedampft (bei $T_S = \text{RT}$). Es ist zu beachten, dass die Herstellung dieser LiCoO_2 -Schicht ausnahmsweise durch reaktives Sputtern (O_2 -Atmosphäre) bei $T_S = 200^\circ\text{C}$ erfolgte. Die umgekehrte Vorgehensweise bei der Schichtabscheidung offenbart ebenfalls eine hohe Grenzflächenreaktivität. Die $\text{Te } 4d$ -Spektren lassen während der ersten Aufdampfschritte lediglich die Oxidkomponente erkennen, was zeigt, dass auch hier zunächst eine dünne CdTeO_3 -Schicht an der Grenzfläche entsteht. Der dazu erforderliche Sauerstoff wird offensichtlich dem LiCoO_2 -Substrat entzogen.

Neben den $\text{Co } 2p$ - und $\text{O } 1s$ -Rumpfniveaus, welche bei der gewählten Anregungsenergie von $h\nu = 80 \text{ eV}$ nicht erfasst werden können, geben auch die Valenzbandspektren Aufschluss über die Stöchiometrie und die elektronischen Eigenschaften einer LiCoO_2 -Schicht [339]. Das Valenzband in Abbildung 9.19 wird bereits nach dem ersten Depositionsschritt vorwiegend von den Emissionen der abgeschiedenen Schicht dominiert. Die für stöchiometrisches LiCoO_2 charakteristische schmale Struktur bei ca. $1,5 \text{ eV}$, die weitgehend $\text{Co } 3d$ -Charakter besitzt, weist zunächst lediglich eine geringe Intensität auf und wird erst mit zunehmender Bedeckung intensiver. Dies belegt die Annahme, dass sich im unmittelbaren Kontaktbereich anstatt des gewünschten LiCoO_2 vor allem Li-Oxide bilden. Der höherenergetische Bereich des LiCoO_2 -Valenzbandes wird von $\text{Co } 3d$ - $\text{O } 2p$ -Hybridorbitalen mit einem großen $\text{O } 2p$ -Anteil geprägt [337, 339]. Über die Ursache der im $\text{Cd } 4d$ -Spektrum nach 1600 s ersichtlichen Emissionen um $9,8$ bzw. $12,0 \text{ eV}$ finden sich

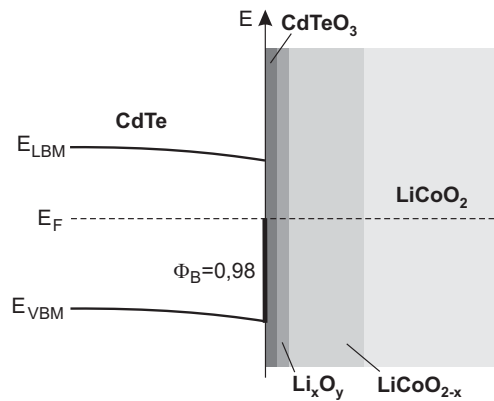


Abbildung 9.20: Schematischer Schichtaufbau des CdTe/LiCoO₂-Kontaktes.

in der Literatur unterschiedliche Angaben. So geht ein Interpretationsansatz von einem Endzustandseffekt aus, indem die Emissionen auf das nur schlecht abgeschirmte Photo-*loch* des *Cd* 3*d*-Niveaus zurückgeführt werden. Ensling et al. [339] dagegen vermuten *O* 2*p*-artige Zustände, welche überwiegend von Li-O-Bindungen stammen. Damit wären diese Emissionen ebenfalls als Indikator für an der Oberfläche vorliegendes Li_{*x*}O_{*y*} zu werten. Im vorliegenden Fall überlagern sich diese allerdings mit den *Cd* 4*d*-Linien des CdTe-Substrats und können daher nicht zur Beurteilung der Schichteigenschaften herangezogen werden.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die LiCoO₂-Deposition auf CdTe ebenfalls zu großen Kontaktbarrieren führt. Ursächlich hierfür ist das beträchtliche Oxidationspotenzial an der Grenzfläche. Dadurch wird das CdTe-Substrat selbst bei Raumtemperatur in erheblichem Maße oxidiert, was einerseits zur Bildung einer CdTeO₃-Zwischenschicht führt und andererseits die Entstehung von Li-Oxiden mit kleiner Austrittsarbeit begünstigt. Der schematische Schichtaufbau des CdTe/LiCoO₂-Kontaktes ist in Abbildung 9.20 gezeigt. Im Vergleich zum V₂O₅ bedingt das LiCoO₂ eine deutlich größere Grenzflächenreaktivität. Erschwerend kommt hinzu, dass die Eigenschaften von LiCoO₂-Schichten sehr empfindlich auf Variationen bei den Präparationsparametern reagieren. So kann insbesondere bei der Abscheidung oxidischer Materialien der Zustand des Targets („Konditionierung“) zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen.

9.3 Abschließende Bewertung

Mit keinem der zuvor diskutierten Kontaktmaterialien lassen sich kleine Barrierenhöhen zum CdTe verwirklichen, da die Austrittsarbeitendifferenz stets durch einen mehr oder minder großen Grenzflächendipol kompensiert wird. Die Ursachen hierfür sind vielfältig.

Im Falle der CdTe-Deposition auf die Spaltflächen von TMDC-Einkristallen sind keine Grenzflächenreaktionen festzustellen. Der große Dipol ist stattdessen die Folge eines Ladungstransfers von der zunächst abgeschiedenen Cd-Submonolage in das TMDC. Trotzdem bieten die Schichtgitterverbindungen grundsätzlich aufgrund der großen Austrittsarbeit und der inerten Oberflächen das Potenzial zur Verwirklichung Ohm'scher Kontakte. Dazu ist es jedoch erforderlich die Präparationsparameter so einzustellen, dass die Bildung einer Cd-Zwischenschicht vermieden wird. Insbesondere im Hinblick auf die derzeit technologisch relevante Superstrat-Konfiguration wäre es außerdem von Interesse, einen

CVD-Prozess zur Abscheidung stöchiometrischer TMDC-Schichten auf CdTe-Substraten zu etablieren.

Im Gegensatz zu den TMDCs erwiesen sich die untersuchten Oxide als völlig ungeeignet für den Rückkontakt. So bedingt das sehr große Oxidationspotenzial unabhängig von den gewählten Abscheidebedingungen eine Oxidation der gesamten CdTe-Oberfläche und infolgedessen Fermi-level-pinning. Bei der Verwendung von LiCoO_2 als Kontaktmaterial führt die Reaktivität der Grenzfläche sogar zur Entstehung einer stöchiometrischen CdTeO_3 -Zwischenschicht. Der für die Oxidationsreaktion erforderliche Sauerstoff wird dem Oxid entzogen, wodurch dieses unterstöchiometrisch aufwächst und zudem völlig andere Oxide im Kontaktbereich entstehen können. Diese besitzen deutlich geringere Austrittsarbeiten, weshalb selbst im Falle eines ungepinnten Fermi-niveaus keine Ohm'schen Kontakte zu erwarten wären. Abgesehen von den schlechten Kontakteigenschaften verbietet allein schon die hohe Grenzflächenreaktivität und die damit einhergehende geringe Langzeitstabilität die Verwendung dieser oxidischen Materialien in der CdTe-Solarzelle.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

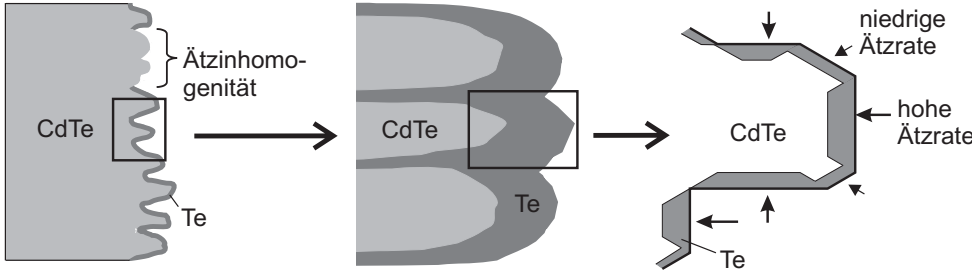
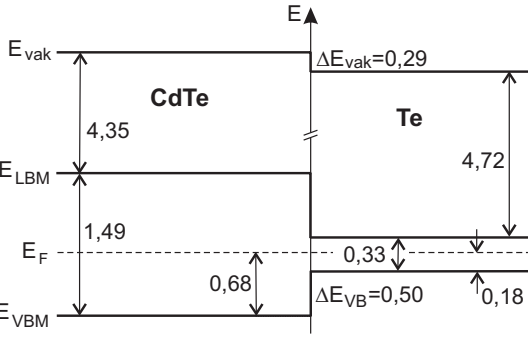
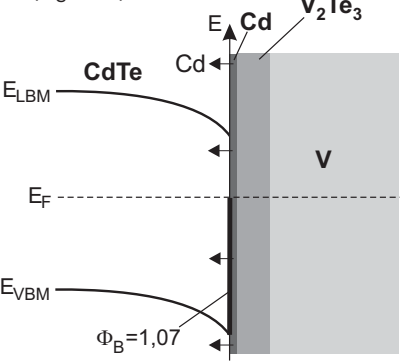
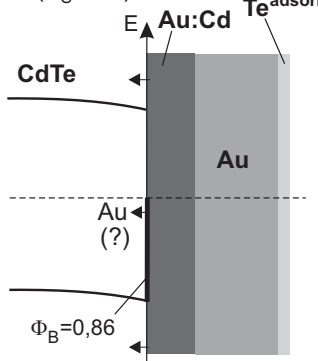
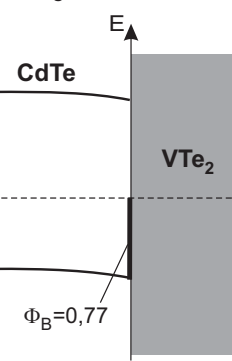
In dieser Arbeit erfolgt die Charakterisierung verschiedener Dünnschichtmaterialsysteme unter dem Aspekt einer denkbaren Verwendung als Rückkontakt für die polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzelle. Dabei werden zum einen technologisch relevante Grenz- und Oberflächen, die sich aus der gegenwärtigen Produktionsweise der Firma ANTEC definieren, analysiert und zum anderen im Rahmen erster Vorversuche alternative Strategien zur verlustarmen Kontaktierung des CdTe-Absorbers diskutiert. Durch den Einsatz der PES konnten sowohl chemische als auch elektronische Informationen über die meist sukzessive im UHV präparierten Grenzflächen erlangt werden. Weitere analytische Charakterisierungsmethoden wie XRD, SIMS, AFM und ESMA lieferten ergänzende Erkenntnisse hinsichtlich der Struktur, der Morphologie sowie der chemischen Zusammensetzung und dienen damit zur Abrundung des sich abzeichnenden Bildes. Im Folgenden werden die so erhaltenen Ergebnisse in geordneter Reihenfolge zusammengefasst. Einen Überblick über die wichtigsten chemischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Kontakte vermittelt außerdem Tabelle 10.1. Die Arbeit schließt mit einer Bewertung der Erkenntnisse sowie einem Ausblick über zukünftig zu verfolgende Strategien und Experimente.

I. Die Grenzfläche CdTe/Te - Ätzprozess

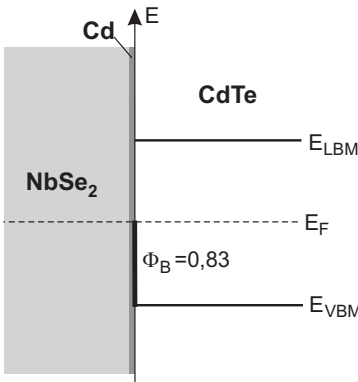
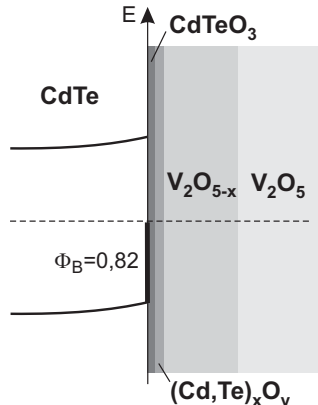
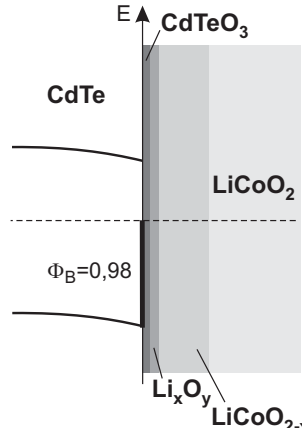
Der Einfluss des zur Verwirklichung hoher Energiewirkungsgrade unvermeidbaren nass-chemischen Ätzschrittes auf die Rückkontaktbildung ist nach wie vor nicht eindeutig aufgeklärt. Daher wurde der in der Produktionslinie von ANTEC eingesetzte Ätzprozess näherungsweise im Labor simuliert. Als Substrate fanden einerseits aktivierte CdTe-Proben (CSS) aus der Pilotanlage von ANTEC und andererseits nicht-aktivierte CdTe-Einkristalle unterschiedlicher Orientierung Verwendung.

Zunächst entfernt die NP-Ätzlösung die etwa 10 Å dicke natürliche Oxidschicht. Im Anschluss führt die selektive Lösung des Cd zu einer Te-Anreicherung im Oberflächenbereich, infolgedessen sich eine kristalline Te^0 -Schicht mit einer Dicke um 80 Å ausbilden kann. Die ex-situ geätzten Proben sind nach kurzer Zeit an Luft zwar nur geringfügig oxidiert, jedoch lässt sich die Oxidbildung durch die in-situ Präparation (unter Inertgasatmosphäre) gänzlich vermeiden. Infolge der nasschemischen Behandlung erfährt die CdTe-Probe zwar keine Veränderung der allgemeinen Korngröße, es ist aber eine Mikroaufrauung ersichtlich, die auf eine orientierungsabhängige Ätzrate hindeutet. Gestützt wird diese Annahme durch die wesentlich dickere Te^0 -Schicht (ca. 300 Å) bei den geätzten CdTe-Einkristallen. Es findet präferenzielles Ätzen entlang der Korngrenzen statt, wodurch es zu einer Aufweitung und gleichzeitig zu einer Te-Anreicherung in diesen Bereichen kommt. Im Vergleich zur Ätzzeit variiert die Te^0 -Schichtdicke erheblich stärker mit der Konzentration der

Tabelle 10.1: Überblick über die chemischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Kontakte: Schematischer Schichtaufbau und Bandanpassung.

Kontaktmaterial	Schichtaufbau (schematisch) / Bandanpassung
Te (NP-Ätzen, ex-situ)	<p>a) Struktur</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Entfernen der Oxidschicht - kristalline Te-Schicht durch selektiven Ätzangriff - Mikroaufrauung (→ orientierungsabhängige Ätzrate) - präferenzielles Ätzen entlang der Korngrenzen - Entstehung von Ätzhomogenitäten <p>b) Bandenergiediagramm</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Valenzbanddiskontinuität (minimale Barrierenhöhe) $\Delta E_{vB} \approx 0,50$ eV → unabhängig von der Präparationsweise - resultierende Barrierenhöhe $\Phi_B > 0,68$ eV → abhängig von der Dotierung des Te - ex-situ Ätzen und thermisches Verdampfen bedingen ähnliche Bandanpassung <p>→ PVD-Prozess als Alternative?</p>
Metalle	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="293 1339 695 1765"> <p>a) CdTe / V ($T_S = RT$)</p>  </div> <div data-bbox="727 1339 1046 1765"> <p>b) CdTe / Au ($T_S = RT$)</p>  </div> <div data-bbox="1078 1339 1310 1765"> <p>c) CdTe / V ($T_S = 450^\circ C$)</p>  </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> - generell chemische Reaktionen und Fermi-level-pinning → Beeinflussung der Bandanpassung durch die Grenzflächenchemie - unterschiedliche Grenzflächenbildung bei der Deposition von Edelmetallen und prinzipiell reaktiveren Übergangsmetallen - systematischer Zusammenhang zwischen der Cd^0-Konzentration an der Grenzfläche und der Barrierenhöhe: <ul style="list-style-type: none"> ■ hohe Cd^0-Konzentration → Pinning-Niveau um 1,10 eV ■ niedrige Cd^0-Konzentration → Pinning-Niveau um 0,75 eV

Fortsetzung Tabelle 10.1

Kontakt- material	Schichtaufbau (schematisch) / Bandanpassung		
	a) NbSe ₂ / CdTe (T _S =RT)	b) CdTe / V ₂ O ₅ (T _S =RT)	c) CdTe / LiCoO ₂ (T _S =RT)
TMDC			
Oxide	<p><u>TMDC:</u> Kompensation des großen Kontaktpotenzials durch Grenzflächendipol → Ursache: Ladungstransfer von dünner Cd-Zwischenschicht in das TMDC</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Optimierung der Präparationsbedingungen erforderlich !</p> <p><u>Oxide:</u> große Grenzflächenreaktivität bedingt Oxidation des CdTe → Fermi-level-pinning → understöchiometrisches Aufwachsen des Oxids</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">schlechte Kontakteigenschaften und geringe chemische Stabilität verbieten Einsatz in der Solarzelle!</p>		

Ätzlösung. Es konnte erstmalig die Bildung von Ätzhomogenitäten auf der Oberfläche beobachtet werden. Diese weisen eine zwiebelartige Ringstruktur mit einem Durchmesser im Bereich 10-50 µm auf, wobei die Einkristalle häufig auch größere Strukturen erkennen lassen. Im Inneren der Ätzhomogenitäten liegt nahezu stöchiometrisches CdTe vor, während außerhalb elementares Te festzustellen ist. Mögliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzelle bleiben noch zu klären. Entgegen bisheriger Annahmen kann für den Übergangsbereich unterhalb der elementaren Te-Schicht keine graduelle Zusammensetzung der Form Cd_xTe_{1-x} festgestellt werden, stattdessen existieren Regionen stöchiometrischen CdTe und Te⁰ nebeneinander.

In dieser Arbeit werden erstmals systematisch die elektronischen Eigenschaften nasschemisch präparierter CdTe/Te-Grenzflächen analysiert. Im Folgeschritt erfolgt der Vergleich zum entsprechenden Modellsystem, welches mittels thermischer Verdampfung im Vakuum hergestellt wurde. Die XPS-Sputtertiefenprofilanalyse erwies sich als geeignetes Instrumentarium zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des CdTe/Te-

Kontaktes, da in diesem Fall durch das Ar^+ -Ionenätzen keine Artefakte hervorgerufen werden. Die Bandanpassung der geätzten Proben zeichnet sich durch eine Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{VB} \approx 0,50 \text{ eV}$ aus. Dieser Wert stellt zugleich die untere Schranke für die den Transport der Löcher behindernde Kontaktbarriere dar. Der Valenzbandsprung ist nahezu unabhängig von der Herstellungsweise (ex/in-situ Ätzung, thermisches Verdampfen) und der Substratauswahl (einkristallin/polykristallin). Die resultierende Barrierenhöhe hängt jedoch auch von der Dotierung der elementaren Te-Schicht ab, die je nach Präparation intrinsisch oder n-dotiert sein kann. Damit ergibt sich insgesamt für die Barrierenhöhe ein Wert $\Phi_B > 0,66 \text{ eV}$. Die Ursache für die präparationsabhängige Dotierung des Te^0 bleibt noch zu klären. Aufgrund der großen Kontaktbarrieren ist eine Beeinflussung des Ladungstransports durch die nachfolgende Metallisierung zu vermuten. Anhand der ermittelten Valenzbandanpassungen wird deutlich, dass das ex-situ Ätzen und das thermische Verdampfen die Herstellung von CdTe/Te-Kontakten mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften ermöglicht, obwohl die (ex-situ) geätzten Proben eine zusätzliche Oxidschicht aufweisen und beim Modellexperiment vermutlich eine amorphe Te^0 -Zwischenschicht entsteht. Trotzdem lassen die ähnlichen Bandanpassungen darauf schließen, dass das thermische Verdampfen des elementaren Te im Vakuum eine interessante Alternative zum technologisch unvorteilhaften Ätzprozess darstellen könnte. Dabei gilt es den Einfluss individueller Unterschiede wie beispielsweise der Te^0 -Anreicherung entlang der Korngrenzen, der Ätzhomogenitäten, des Oxids oder der amorphen Te^0 -Zwischenschicht auf die Eigenschaften der Solarzelle mittels ergänzender elektrischer Charakterisierungsmethoden zu erfassen.

II. Metalle auf CdTe

In Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Metalle sukzessive auf zuvor durch thermisches Verdampfen hergestellte polykristalline CdTe-Schichten abgeschieden und die chemischen und elektronischen Eigenschaften der so präparierten CdTe/Metall-Kontakte systematisch charakterisiert. Die Untersuchung der Grenzflächenchemie ist von großer Bedeutung, da die Kontakteigenschaften hierdurch maßgeblich beeinflusst werden. Insgesamt zeigen die Experimente, dass bei der Metallabscheidung auf CdTe unterschiedliche Arten der Grenzflächenbildung auftreten können: Die Deposition von Edelmetallen bewirkt eine Zersetzung des CdTe im Grenzflächenbereich. Während sich das Cd im Metall löst (Legierungsbildung) segregiert das Te an der Metalloberfläche und reagiert dort mit dem Metall. Folglich ist die Kontaktbildung mit einer erheblichen Materialdurchmischung verbunden. Die Abscheidung prinzipiell reaktiverer Übergangsmetalle führt zwar ebenfalls zur Zersetzung des CdTe, jedoch kann sich infolge der hohen Reaktivität im unmittelbaren Kontaktbereich eine stabile Metall-Tellurid-Verbindung ausbilden. Das ebenfalls freierwende Cd^0 löst sich nicht in der aufwachsenden Metallschicht, sondern verbleibt im Kontaktbereich. Aufgrund der Passivität des Kations und der thermodynamisch begünstigten Telluridbildung bleiben die Reaktionen auf die Grenzfläche beschränkt, es findet folglich nur eine geringe Materialdurchmischung statt. Die bei dieser Art der Kontaktbildung auftretenden Barrierenhöhen lassen auf ein Pinning-Niveau um $E_{VBM}(\text{CdTe}) = 1,10 \text{ eV}$ schließen, was sehr gut mit der berechneten Aktivierungsenergie von Cd-Atomen übereinstimmt, die auf Zwischengitterplätzen ins CdTe-Gitter eingebaut werden. Diese Schlussfolgerung wird durch die Abscheidung reaktiver Übergangsmetalle bei hohen Temperaturen bestätigt. So lassen sich durch die größere Grenzflächenreaktivität in Verbindung mit einer reduzierten Cd^0 -Konzentration im Kontaktbereich deutlich niedrigere Barrierenhöhen

($\Phi_B \approx 0,75$ eV) erreichen. Auch die bei Raumtemperatur präparierten CdTe/Edelmetall-Grenzflächen zeichnen sich durch vergleichsweise kleinere Barrieren aus. Der Grund hierfür ist die andersartige Grenzflächenchemie, welche das Lösen des elementaren Cd in der Metallschicht begünstigt. Offensichtlich besteht ein systematischer Zusammenhang zwischen der Cd^0 -Konzentration an der Grenzfläche und der resultierenden Barrierenhöhe. Da jedoch bei allen untersuchten Kontakten Fermi-level-pinning auftritt, ist davon auszugehen, dass durch die ausschließliche Verwendung von Metallen generell keine kleinen Barrieren zu verwirklichen sind. Als mögliche Ursachen für das Fermi-level-Pinning bei CdTe/Metall-Kontakten sind neben dem elementaren Cd insbesondere weitere intrinsische Defekte im CdTe oder die Eindiffusion von Metallatomen zu nennen. Die resultierenden Barrierenhöhen sind desweiteren unabhängig von der Substratauswahl. Aufgrund der Komplexität der Grenzflächenchemie kann weder das Defekt- noch das MIGS-Modell zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von CdTe/Metall-Kontakten herangezogen werden können.

III. Zwischenschichten

Die technologisch bedeutende Sb_2Te_3 -Zwischenschicht besitzt eine geringe chemische und thermische Stabilität und stellt daher entgegen der Erkenntnisse aus der Literatur keine wirkungsvolle Diffusionsbarriere dar. Auch für Sb_2Te_3 -Schichten, die bei höheren Substrattemperaturen abgeschieden wurden, ist keine Verbesserung dieser Eigenschaften festzustellen. Durch die Abscheidung reaktiver Übergangsmetalle wird das Sb_2Te_3 zunächst zersetzt, das freiwerdende Te segregiert an der Metalloberfläche und reagiert dort mit dem Metall, während das Sb zwar im Grenzflächenbereich verbleibt, sich aber zumindest teilweise im Metall löst. Im Fall der Kombination $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ belegen erste strukturelle Untersuchungen im Widerspruch zu entsprechenden Erkenntnissen aus der Literatur, dass die Kontaktbildung ebenfalls durch auftretende chemische Reaktionen beeinflusst wird. Das Sb_2Te_3 weist im Vergleich zum CdTe eine deutlich geringere chemische Resistenz gegenüber den Metallen auf. Dies erklärt auch, warum die empirische Entwicklung in der Modulfertigung von ANTEC die Notwendigkeit einer Mindestschichtdicke von 100 nm aufzeigte. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die Reaktivität der Sb_2Te_3 /Metall-Grenzfläche die Langzeitstabilität der Solarzelle deutlich einschränkt. Bei Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ zersetzt sich das Sb_2Te_3 auch ohne Reaktionspartner, was insbesondere unter dem Aspekt der anzustrebenden Substrat-Konfiguration eine enorme technologische Einschränkung darstellt. Darüber hinaus lässt die für die CdTe/ Sb_2Te_3 -Grenzfläche ermittelte Valenzbanddiskontinuität von $\Delta E_{VB} = 0,72$ eV auf schlechte Kontakteigenschaften zum CdTe schließen. Insgesamt ist keine Eigenschaft des Sb_2Te_3 festzustellen, durch die dessen Verwendung als Zwischenschicht bei der Rückkontaktbildung gerechtfertigt würde. Abgesehen von den schlechten Kontakteigenschaften zum CdTe, erfordert die geringe chemische Beständigkeit große Schichtdicken, die ihrerseits wiederum eine deutliche Erhöhung des Serienwiderstandes bedingen. Bei der zukünftigen Weiterentwicklung der CdTe-Solarzelle sollte daher nach Möglichkeit auf die Sb_2Te_3 -Zwischenschicht verzichtet werden.

Die Verwendung von ZnTe-Zwischenschichten wird derzeit als viel versprechende Strategie zur Verwirklichung verlustarmer Rückkontaktsysteme gehandelt. Der große Vorteil des ZnTe liegt in seiner vergleichsweise leichten p-Dotierbarkeit, wodurch sich prinzipiell Tunnelkontakte zum Metall erreichen lassen. Neben der Dotierung sind aber auch die Kontakteigenschaften sowohl zum CdTe als auch zum metallischen Rückkontakt von essenzieller Bedeutung. Die CdTe/ZnTe-Heterogrenzfläche zeichnet sich erwartungsgemäß

durch eine sehr kleine Valenzbanddiskontinuität ($\Delta E_{VB} = 0,1 \text{ eV}$) aus. Folglich stellt dieser Kontakt kein Hindernis für den Transport der Löcher dar. Im Gegensatz dazu ist für die ZnTe/V-Grenzfläche eine Barriere von $\Phi_B = 1,04 \text{ eV}$ festzustellen. Dabei sind die gleichen chemischen Reaktionen wie im Falle des CdTe/V-Kontakts zu beobachten: Das ZnTe zersetzt sich im Grenzflächenbereich und das infolgedessen freiwerdende elementare Zn wird von der sich bildenden V-Telluridschicht bedeckt.

Im Rahmen einer parallel zu dieser Arbeit angefertigten Diplomarbeit [292] konnte mittels erster elektrischer Messungen gezeigt werden, dass sich die ZnTe/Mo- im Vergleich zur ZnTe/Au-Grenzfläche durch einen signifikant geringeren Kontaktwiderstand auszeichnet, obwohl für letztere eine deutlich kleinere Barriere zu beobachten ist. Gleichzeitig ist die bei beiden Substraten identische p-Dotierung des ZnTe zu niedrig, um einen Tunnelkontakt annehmen zu können. Es muss daher ein gänzlich anderer Mechanismus für den besseren Ladungstransport im Fall des CdTe/Mo-Kontakts verantwortlich sein. Durch die Betrachtung der Grenzflächenchemie, die sich bei beiden Systemen unterscheidet, wird deutlich, weshalb die Rekombination in der Raumladungszone als Erklärung für diese Beobachtung in Betracht zu ziehen ist. So führen die bei der ZnTe/Mo-Grenzflächenbildung auftretenden chemischen Reaktionen, welche durchaus mit denen bei der V-Abscheidung auf ZnTe vergleichbar sind, zu einer erhöhten Konzentration tiefer Störstellen in der Bandlücke des ZnTe. Im Gegensatz dazu bedingt die Grenzflächenchemie des ZnTe/Au-Kontakts deutlich weniger Rekombinationszentren in der Mitte der Bandlücke, was sich negativ auf den Stromtransport über die Grenzfläche auswirkt. Diese Erkenntnis sollte mit Hilfe weiterer elektrischer Untersuchungen an unterschiedlichen CdTe/Metall-Systemen verifiziert werden.

VI. Weitere Kontakte - Materialien großer Austrittsarbeit

Auf der Suche nach alternativen Rückkontakten war es von Interesse zu prüfen, ob außer den Metallen auch die Abscheidung anderer Materialien mit großer Austrittsarbeit Fermi-level-pinning an der Oberfläche des CdTe bewirkt und demzufolge die Austrittsarbeit generell kein geeignetes Ausgangskriterium für die Verwirklichung kleiner Kontaktbarrieren darstellt.

Die Übergangsmetalldichalkogenide NbSe₂ und VSe₂ zeichnen sich durch eine große Austrittsarbeit sowie metallische Leitfähigkeit aus. Aufgrund der aufwändigen Synthese der TMDCs erfolgte die Grenzflächenbildung in umgekehrter Reihenfolge, indem CdTe schrittweise bei Raumtemperatur auf die einkristallinen TMDCs-Substrate abgeschieden wurde. Obwohl das Kontaktpotenzial eigentlich zur Realisierung Ohm'scher Kontakte ausreichen sollte, ergeben sich relativ große Barrieren ($\Phi_B \approx 0,80 \text{ eV}$) für den Löchertransport. Die Ursache des großen Grenzflächendipols ist darin zu suchen, dass unter den gewählten Präparationsbedingungen die Cd-Atome im Vergleich zu den Te-Molekülen einen größeren Haftkoeffizienten besitzen, wodurch zunächst eine dünne Cd-Schicht auf der TMDC-Oberfläche aufwächst. Infolge der kleinen Austrittsarbeit des Cd⁰ und des damit verbundenen Ladungstransfers vom Cd in das TMDC wird das gesamte Kontaktpotenzial kompensiert. Es lässt sich somit feststellen, dass die untersuchten TMDCs zwar prinzipiell das Potenzial zur Verwirklichung Ohm'scher Kontakte aufweisen, dazu jedoch die Abscheidebedingungen in der Weise zu optimieren sind, dass keine Cd⁰-Submonolage auf der TMDC-Oberfläche entsteht.

Auch einige Übergangsmetalloxide besitzen große Austrittsarbeiten und zudem in Abhängigkeit der jeweiligen Sauerstoff-Defektkonzentration gegebenenfalls ausreichende elektrische Leitfähigkeiten. Daher wurde in dieser Arbeit exemplarisch das Kontaktverhalten der Oxide V_2O_5 und $LiCoO_2$ charakterisiert. Im Gegensatz zu den TMDCs erwiesen sich die untersuchten Oxide als völlig ungeeignet für den Rückkontakt. So bedingt die große Grenzflächenreaktivität unabhängig von der Präparationsweise eine Oxidation des CdTe im Kontaktbereich und infolgedessen Fermi-level-pinning. Bei der Verwendung des $LiCoO_2$ als Kontaktmaterial ist das Oxidationspotenzial sogar so groß, dass sich vor dem Aufwachsen des $LiCoO_2$ zunächst eine stöchiometrische $CdTeO_3$ -Zwischenschicht bilden kann. Infolge der Oxidation des CdTe wächst das Oxid unterstöchiometrisch auf. Darüber hinaus können völlig andere Oxide im Kontaktbereich entstehen. Diese besitzen deutlich geringere Austrittsarbeiten, weshalb selbst im Falle eines ungepinnten Fermi-niveaus keine Ohm'schen Kontakte zu erwarten wären. Neben den schlechten Kontakteigenschaften verbietet auch die geringe Stabilität den Einsatz dieser Kontakte in der CdTe-Solarzelle.

Schlussfolgerungen

Weder die derzeit technologisch relevanten Grenzflächen und Prozesse (Ätzen, Metalle, Sb_2Te_3 -Zwischenschicht) noch die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten alternativen Materialien mit großer Austrittsarbeit (TMDCs, Oxide) erlauben die Verwirklichung kleiner Kontaktbarrieren zum CdTe. Die Möglichkeit der Realisierung von Tunnelkontakten durch eine hohe p-Dotierung des CdTe kann mit Hilfe der PES nicht eindeutig beurteilt werden. Hierzu sind ergänzende elektrische Messungen notwendig, welche zukünftig problemlos im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt durchgeführt werden können, da in der Zwischenzeit die erforderliche technische Ausstattung zur Verfügung steht. Die ZnTe-Zwischenschicht verspricht langfristig das größte Potenzial hinsichtlich einer verlustfreien Kontaktbildung und sollte daher weiter untersucht werden. Die in diesem Zusammenhang anzustrebende Umsetzung der p/i/n-Struktur bietet zudem den großen Vorteil, dass das CdTe zur Gewährleistung einer ausreichenden Diffusionsspannung nicht dotiert sein muss. Zudem wäre dadurch der technologisch unvorteilhafte nasschemische Ätzschritt zu vermeiden und entsprechend keine Unterbrechung der Vakuumlinie in der Modulfertigung erforderlich. Daher birgt diese Art der Rückkontaktbildung zugleich ein erhebliches Kostenreduktionspotenzial. In Abbildung 10.1 ist das idealisierte Bandenergiediagramm einer solchen p/i/n-Struktur mit ZnTe als p-Fenstermaterial veranschaulicht. Vermutlich lässt sich durch den zusätzlichen Einbau einer dünnen, intrinsisch dotierten ZnTe-Schicht als Puffer zwischen dem CdTe und dem p-ZnTe eine elektronische Passivierung von Inhomogenitäten wie Pinholes oder leitfähigen Pfaden entlang der Korngrenzen erreichen und infolgedessen die Gefahr von Kurzschlüssen verringern. Kurzfristige Veränderungen bei der etablierten ANTEC-Technologie könnten zum einen darauf abzielen, den Ätzprozess durch ein billigeres PVD-Verfahren zu ersetzen. Dazu ist jedoch zuvor an Zellen im Labormaßstab zu testen, ob die elementare Te-Schicht selbst oder deren Präparationsweise der Schlüssel zum Erreichen hoher Energiewirkungsgrade ist. Da gezeigt werden konnte, dass das Sb_2Te_3 lediglich eine geringe chemische und thermische Beständigkeit besitzt und somit keine geeignete Diffusionsbarriere darstellt, ist es zum anderen von Interesse der Frage nachzugehen, ob durch die Verwendung dieser Zwischenschicht bei gleichbleibenden Leistungsdaten der Zelle wirklich eine Verbesserung der Langzeitstabilität erreicht werden kann.

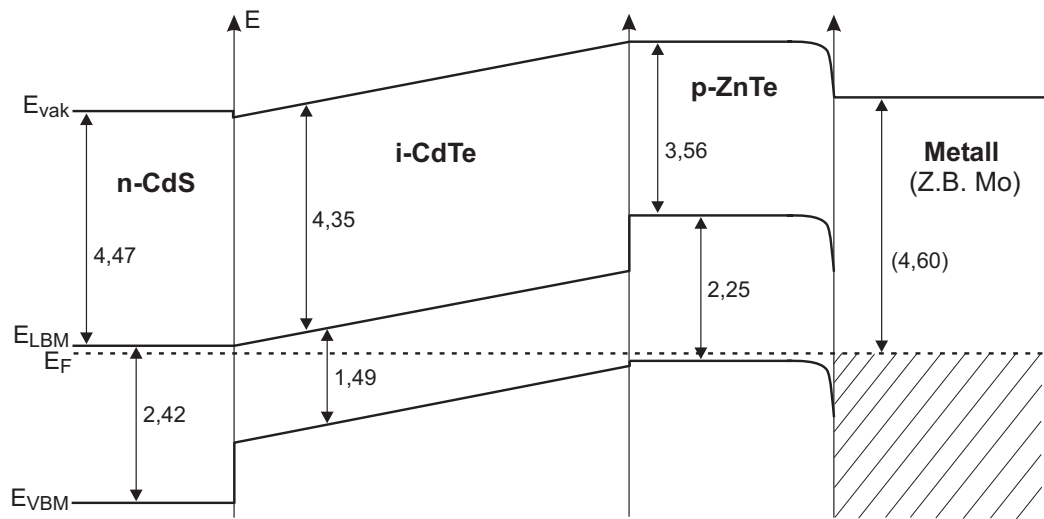


Abbildung 10.1: Idealisiertes Bandenergiediagramm der p/i/n-Struktur mit ZnTe als p-Fenstermaterial. Zwischen dem i-CdTe und dem p-ZnTe ist möglicherweise eine zusätzliche, intrinsische ZnTe-Pufferschicht von Interesse. Der Wert für die Elektronenaffinität des CdS wurde [78] entnommen.

Aus der Arbeit geht ferner hervor, dass die ausschließliche Bestimmung der Barrierrhöhen keine hinreichende Vorgehensweise zur Beurteilung der für den Ladungstransport essenziellen Kontakteigenschaften ist. Es erscheint daher für die Zukunft erstrebenswert, neben verschiedenen CdTe/Metall- und ZnTe/Metall-Grenzflächen auch die Kontakte mit stöchiometrischen Tellurid-Zwischenschichten (Metallabscheidung bei hohen Temperaturen) durch ergänzende elektrische Messungen zu charakterisieren, um ein besseres Verständnis für die Ladungstransportmechanismen zu entwickeln. Allerdings sollte generell für alle präparierten Rückkontaktsysteme durch die sinnvolle Kombination der PES und elektrischer Messmethoden ein vollständiges Bild der Kontakteigenschaften angestrebt werden. Die derzeit im Fachgebiet Oberflächenforschung im Aufbau befindliche integrierte Präparations- und Analyseeinheit erlaubt nicht nur die chemische und elektronische Charakterisierung einzelner Kontakte, sondern die Herstellung und Untersuchung aller für die Solarzelle relevanten Grenz- und Oberflächen in einem geschlossenen UHV-System. In Verbindung mit den parallel dazu einzusetzenden elektrischen Messverfahren ermöglicht diese Vorgehensweise den zur Weiterentwicklung der CdTe-Solarzelle unabdingbaren Technologietransfer zwischen grundlagen- und anwendungsbezogener Forschung.

Kapitel 11

Anhang

In diesem Kapitel sind die Spektrenserien von weiteren Grenzflächen dargestellt, die im Rahmen der Arbeit untersucht wurden. Zwar erfolgt für diese keine detaillierte Diskussion, jedoch wurden die hieraus gewonnenen Erkenntnisse bei der Auswertung in den vorherigen Kapiteln berücksichtigt.

11.1 Weitere CdTe/Metall-Grenzflächen

11.1.1 CdTe/Pt

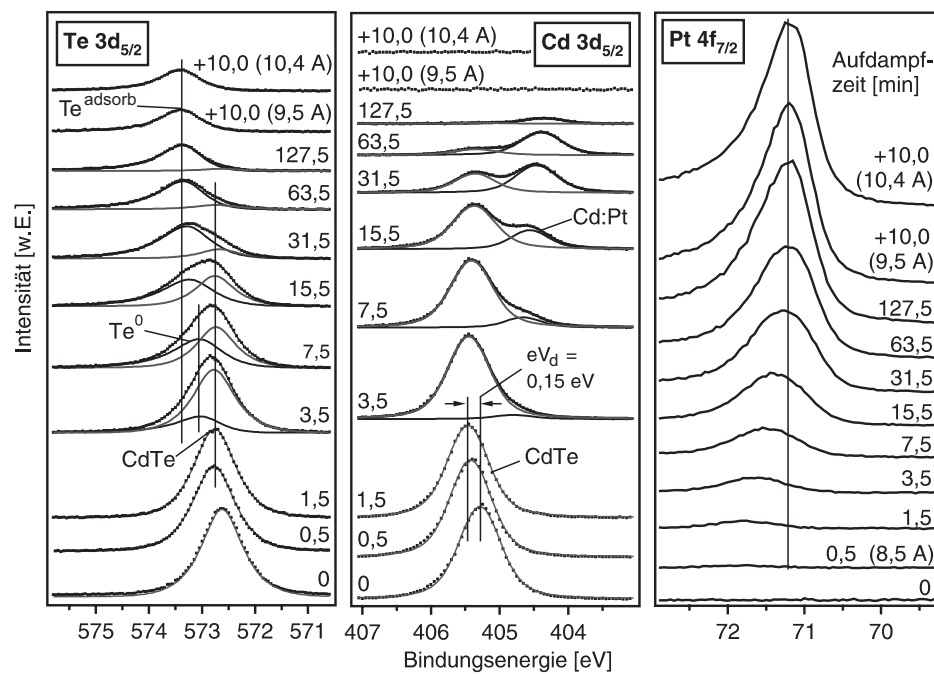


Abbildung 11.1: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Pt-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $Pt\ 4f_{7/2}$ -Linien der aufgedampften Pt-Schicht.

11.1.2 CdTe/Cu

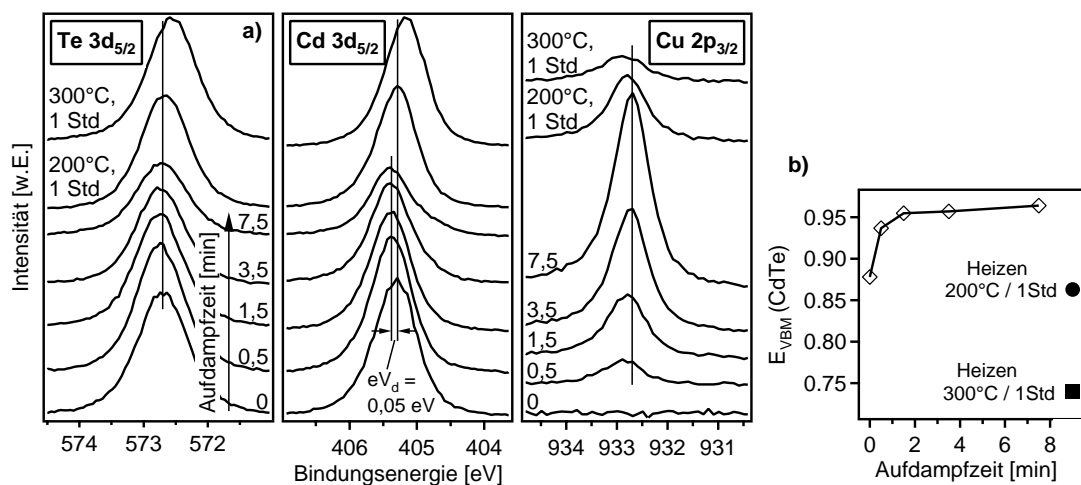


Abbildung 11.2: XP-Spektren (a) und der daraus resultierende Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum (b) im Verlauf der schrittweisen Cu-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind einerseits die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $\text{Cu } 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften Cu-Schicht.

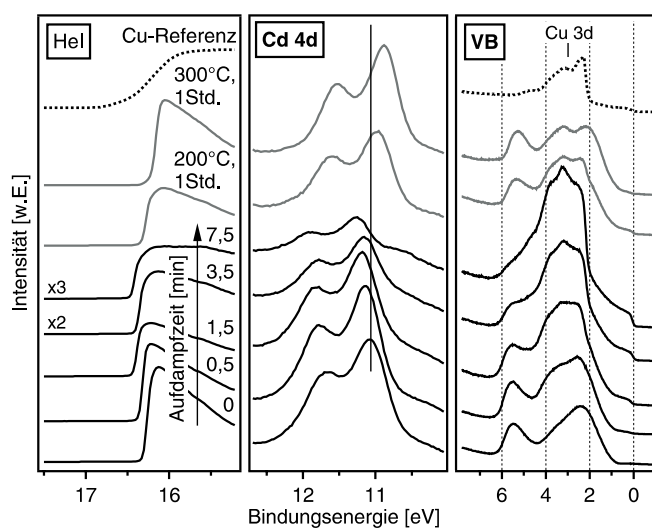


Abbildung 11.3: UP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Cu-Deposition auf ein CdTe-Substrat bei Raumtemperatur.

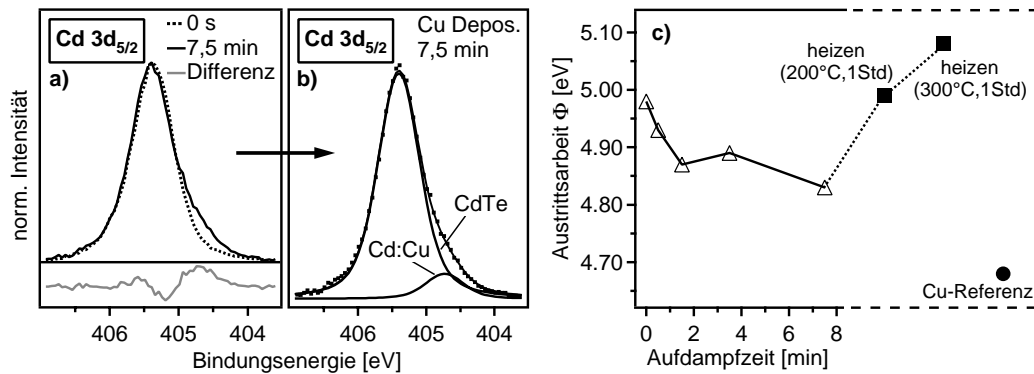


Abbildung 11.4: Differenzspektrum (a), die zugehörige Anpassung (b) sowie der Verlauf der Austrittsarbeit (c) bei der schrittweisen Cu-Deposition auf CdTe (PVD). Das $Cd\ 3d_{5/2}$ -Differenzspektrum setzt sich aus der Emissionslinie des unbedampften CdTe-Substrats und der Emission nach dem letzten Aufdampfschritt zusammen. Beim Austrittsarbeitsverlauf wurden zusätzlich die resultierenden Werte nach zwei Tempereschritten und der einer Cu-Referenzprobe berücksichtigt.

11.1.3 CdTe/Ti

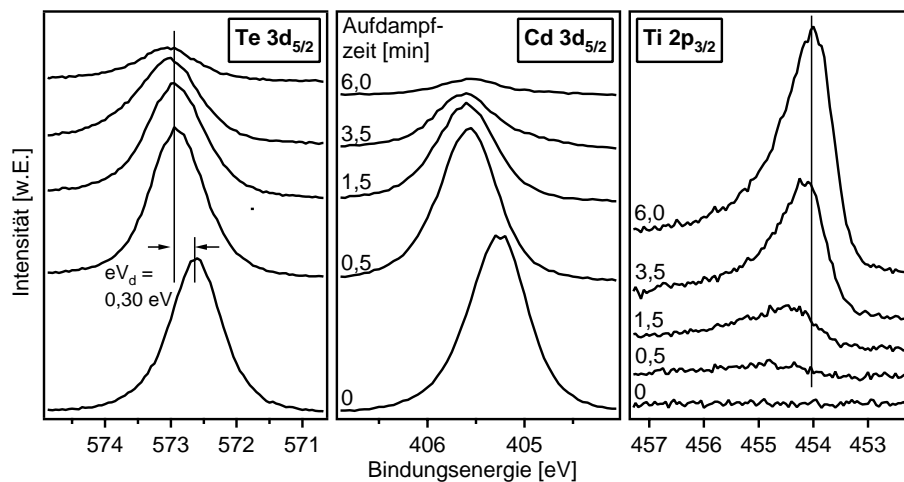


Abbildung 11.5: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Ti-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $Ti\ 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften Ti-Schicht.

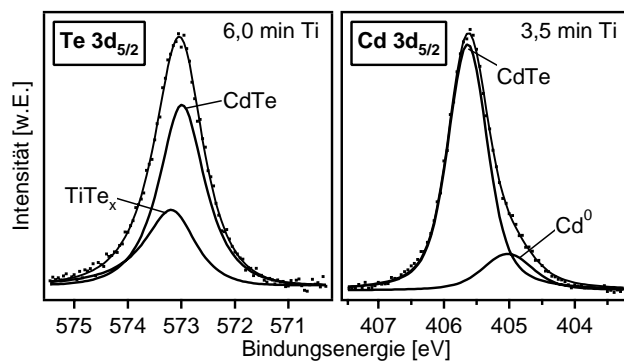


Abbildung 11.6: Exemplarische $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Anpassungen bei der schrittweisen Ti-Abscheidung auf CdTe.

11.1.4 CdTe/Sb

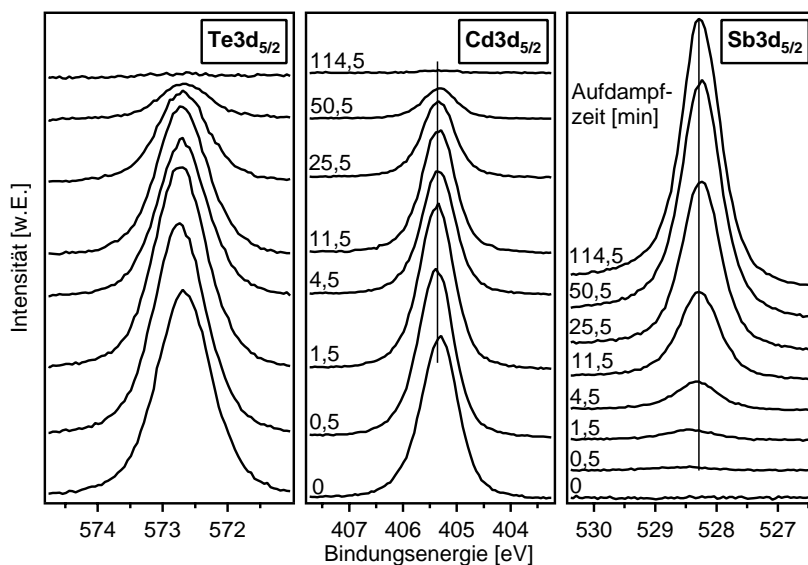


Abbildung 11.7: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Sb-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind einerseits die $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $Sb\ 3d_{5/2}$ -Linien der aufgedampften Sb-Schicht.

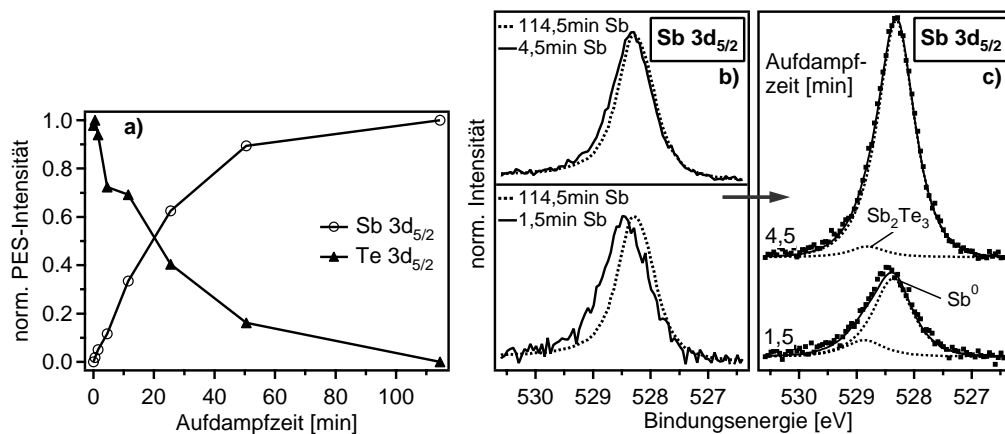


Abbildung 11.8: Verlauf der normierten PES-Intensitäten (a), sowie verschiedene $Sb 3d_{5/2}$ -Differenzspektren (b) mit den resultierenden Anpassungen (c) bei der schrittweisen Sb-Abscheidung auf CdTe (PVD). Die $Sb 3d_{5/2}$ -Differenzspektren setzen sich aus der Emissionslinie nach dem letzten Depositionsschritt sowie der nach einer Aufdampfzeit von 1,5 bzw. 4,5 min zusammen.

11.2 Metallabscheidung bei hohen Temperaturen

11.2.1 CdTe/V: „200°C-Abscheidung“

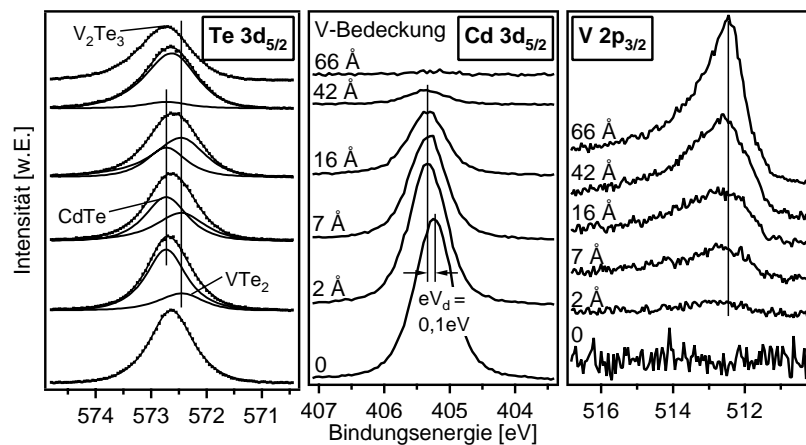


Abbildung 11.9: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ein CdTe-Substrat (PVD) bei $T_S = 200^\circ\text{C}$. Dargestellt sind einerseits die $Te 3d_{5/2}$ - und $Cd 3d_{5/2}$ -Emissionen des CdTe und andererseits die $V 2p_{3/2}$ -Linien der aufgedampften V-Schicht. Für die $Te 3d_{5/2}$ -Emissionen sind zudem die resultierenden Anpassungen eingezeichnet.

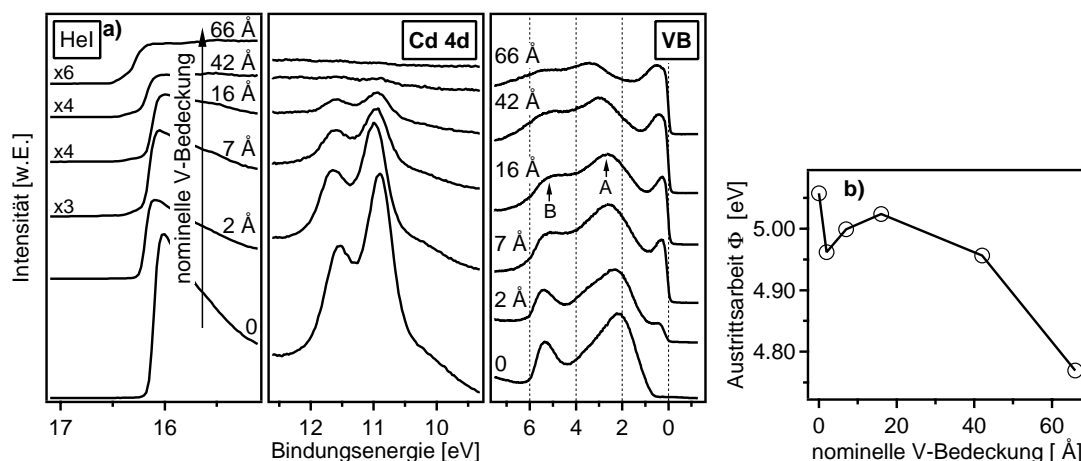


Abbildung 11.10: UP-Spektren (a) und Austrittsleistungsänderung (b) im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei $T_S = 200^\circ\text{C}$.

11.3 Die ZnTe-Zwischenschicht

11.3.1 Die Heterogrenzfläche ZnTe/CdTe

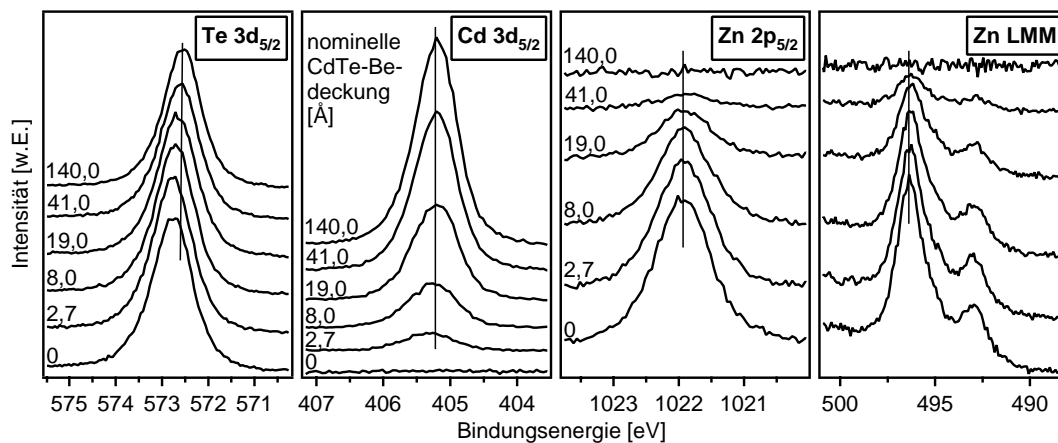


Abbildung 11.11: XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein ZnTe-Substrat (PVD) bei $T_S = \text{RT}$. Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -, und die $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien der aufgedampften CdTe-Schicht sowie die $\text{Zn } 2p_{3/2}$ - und die Zn LMM -Auger-Emissionen des ZnTe-Substrats.

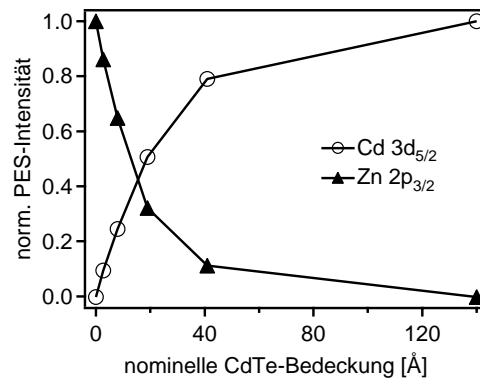


Abbildung 11.12: Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer CdTe-Schicht auf ZnTe.

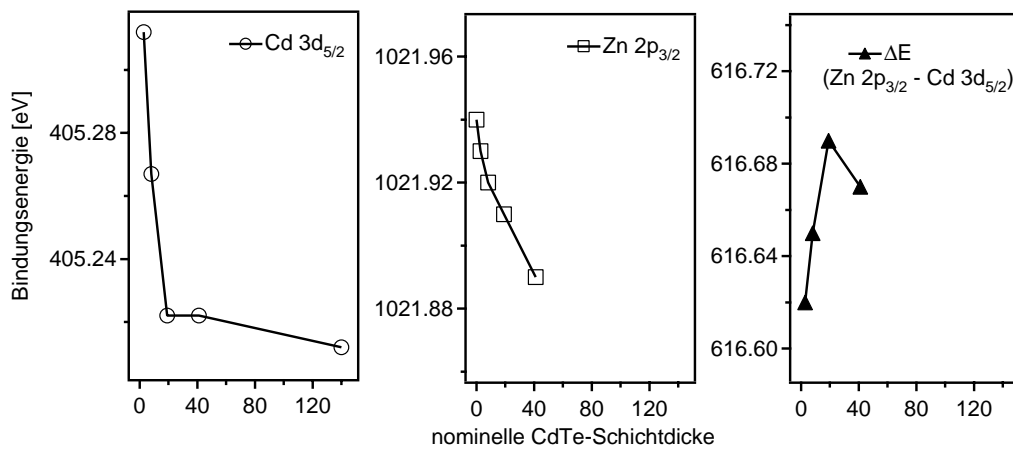


Abbildung 11.13: Verlauf der $Cd\ 3d_{5/2}$ - und $Zn\ 2p_{3/2}$ -Bindungsenergien sowie die resultierende Bindungsenergiedifferenz ($Zn\ 2p_{3/2} - Cd\ 3d_{5/2}$) bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ZnTe.

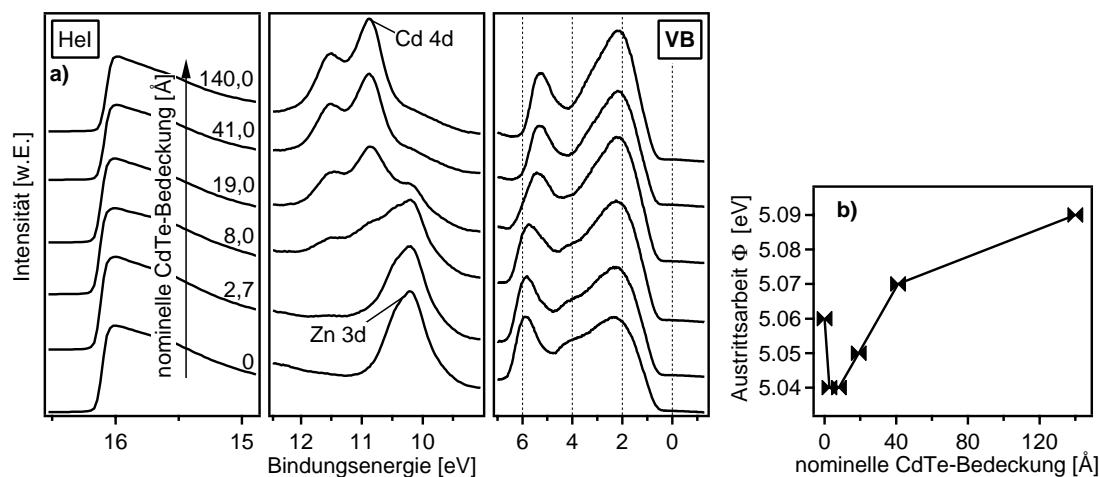


Abbildung 11.14: UP-Spektren (a) und Austrittscharakteristika (b) bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ZnTe. Zur Verdeutlichung sind die Sekundärelektronenkonten, die Cd 4d-Niveaus und der Valenzbandbereich der UPS-Messungen in getrennter Weise dargestellt.

11.4 Oxidverbindungen

11.4.1 Die Grenzfläche V_2O_5 /CdTe

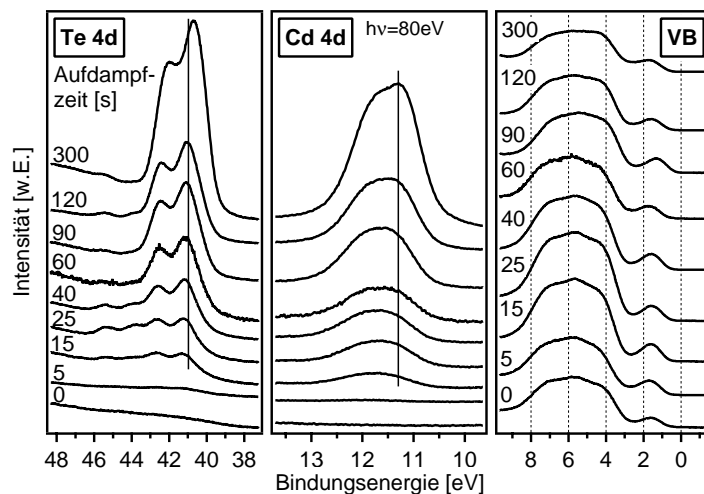


Abbildung 11.15: SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf V_2O_5 bei $T_S = RT$. Dargestellt sind neben den Te 4d- und Cd 4d-Emissionen der aufgedampften CdTe-Schicht zudem die zugehörigen Valenzbandspektren.

11.4.2 Die Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{CdTe}$, $T_S = \text{RT}$

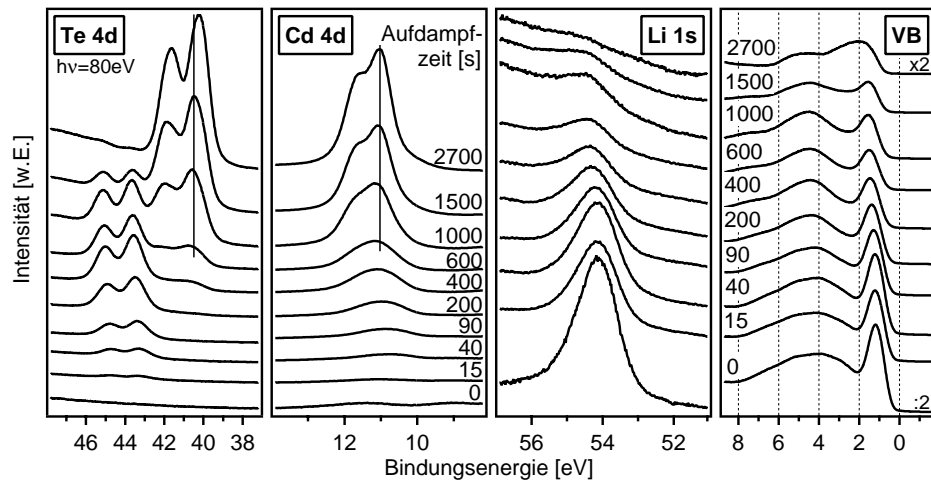


Abbildung 11.16: SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe -Abscheidung auf ein LiCoO_2 -Substrat. Dargestellt sind neben den $\text{Te } 4d$ - und $\text{Cd } 4d$ -Emissionen der aufgedampften CdTe -Schicht zudem die $\text{Li } 1s$ -Linien des LiCoO_2 -Substrats sowie die Valenzbandspektren.

11.4.3 Die Grenzfläche $\text{CdTe}/\text{LiCoO}_2$, $T_S = 200^\circ\text{C}$

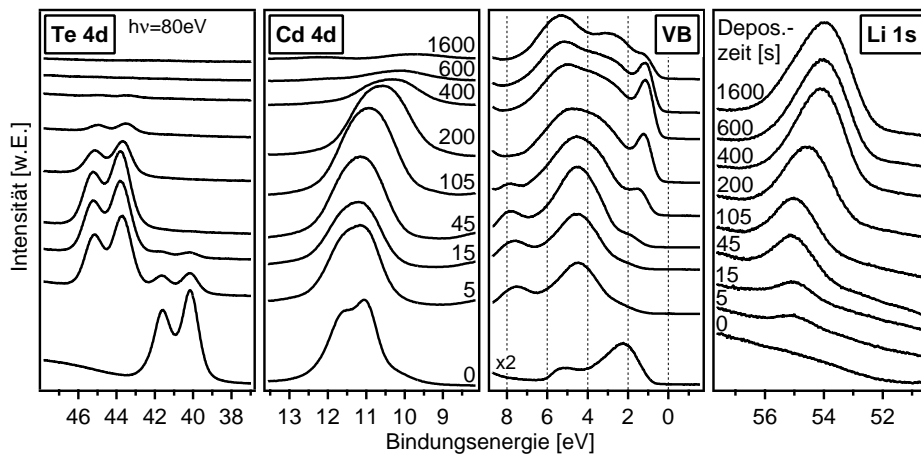


Abbildung 11.17: SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen LiCoO_2 -Abscheidung auf ein CdTe -Substrat bei $T_S = 200^\circ\text{C}$. Dargestellt sind neben den $\text{Te } 4d$ - und $\text{Cd } 4d$ -Emissionen des CdTe -Substrats zudem die $\text{Li } 1s$ -Linien der aufgedampften LiCoO_2 -Schicht sowie die zugehörigen Valenzbandspektren.

11.5 Übergangsmetallchalkogenide

11.5.1 Die Grenzfläche VSe_2/CdTe

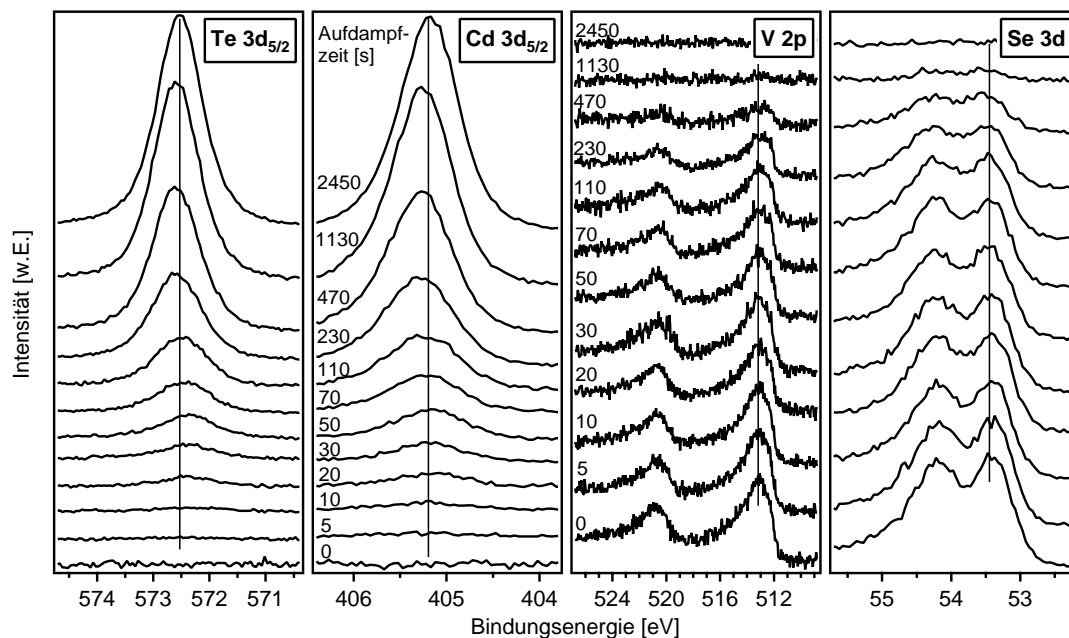


Abbildung 11.18: XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe -Deposition auf ein VSe_2 -Substrat. Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien des CdTe sowie die $\text{V } 2p$ - und $\text{Se } 3d$ -Emissionen des VSe_2 .

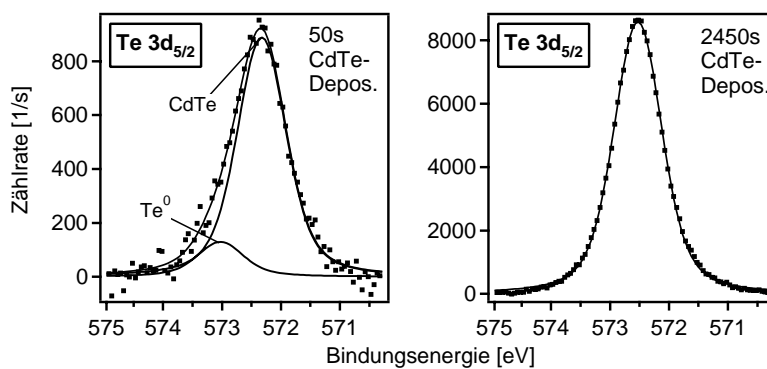


Abbildung 11.19: Anpassung der jeweiligen $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe -Aufdampfschritten auf VSe_2 .

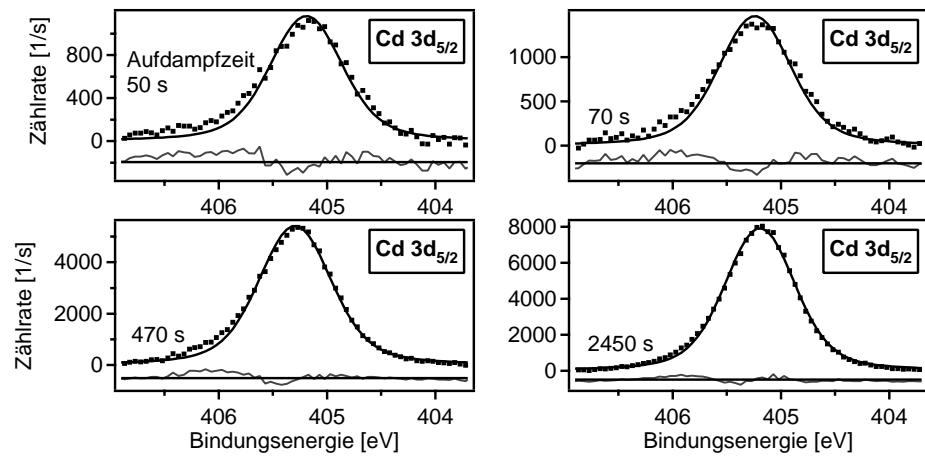


Abbildung 11.20: Anpassung der jeweiligen $Cd\,3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf VSe_2 .

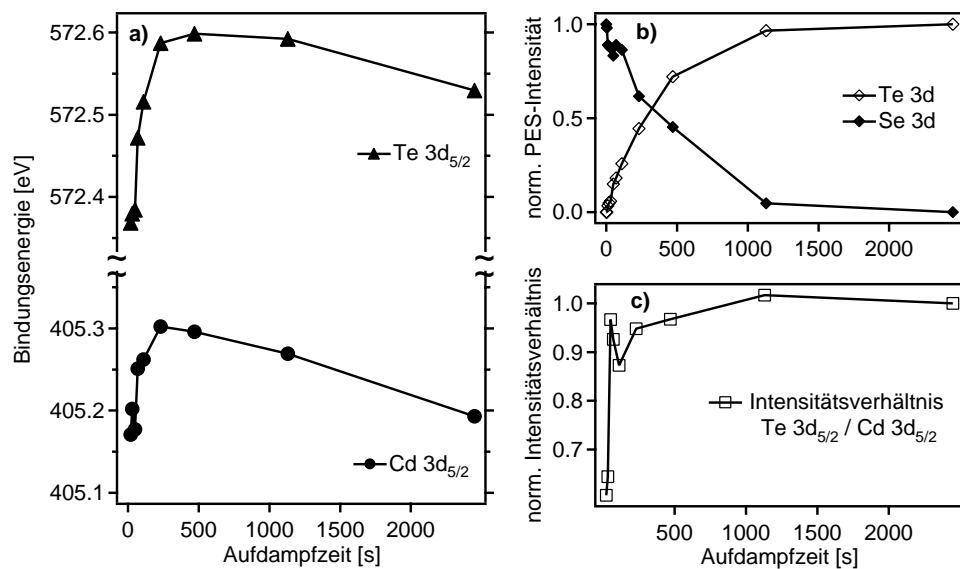


Abbildung 11.21: Verlauf der $Te\,3d_{5/2}$ - und $Cd\,3d_{5/2}$ -Bindungsenergien (a), der normierten $Te\,3d$ - und $Se\,3d$ -Intensitäten (b) sowie des $Te\,3d_{5/2} / Cd\,3d_{5/2}$ -Intensitätsverhältnisses (c) bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf VSe_2 .

11.5.2 Die Grenzfläche $\text{TiSe}_2/\text{CdTe}$

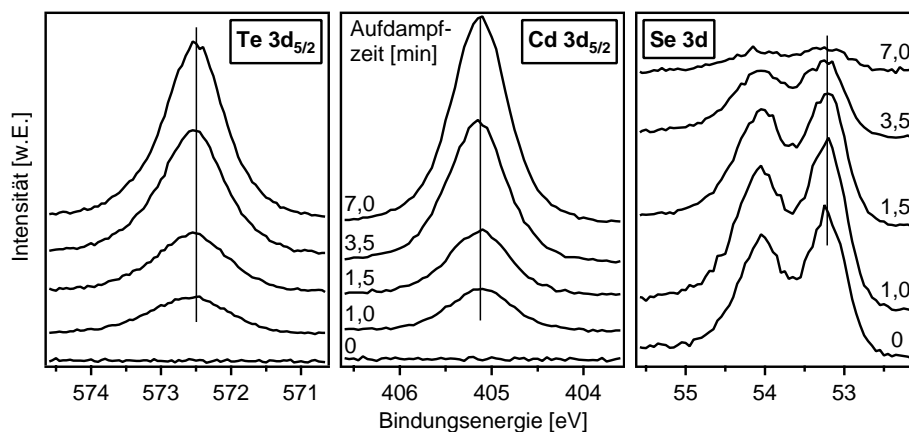


Abbildung 11.22: XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein TiSe_2 -Substrat. Dargestellt sind die $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Linien des CdTe sowie die $\text{Se } 3d$ -Emissionen des TiSe_2 .

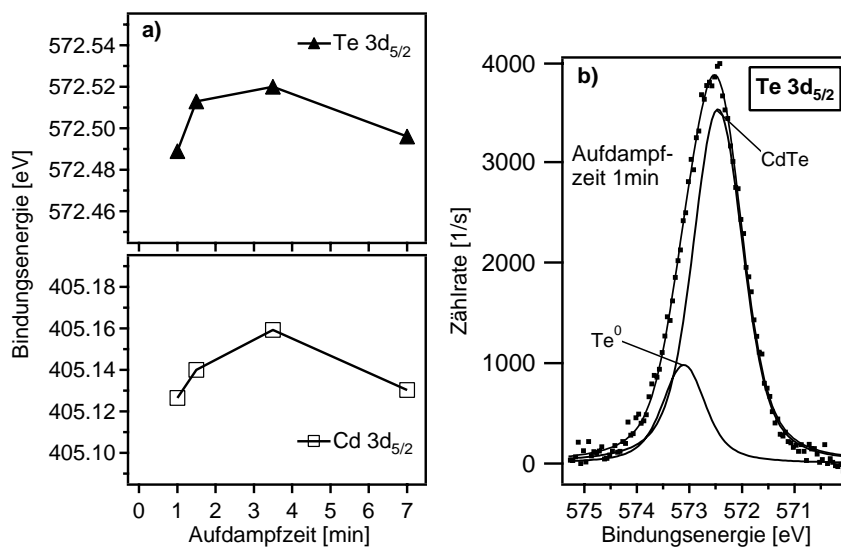


Abbildung 11.23: Verlauf der $\text{Te } 3d_{5/2}$ - und $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf TiSe_2 (a) sowie die $\text{Te } 3d_{5/2}$ -Emission mit resultierender Anpassung nach einer Depositionszeit von 1 min (b).

Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1981), 2nd ed.
- [2] H. Schaumburg, *Halbleiter* (Teubner, Stuttgart, 1991).
- [3] W. Bludau, *Halbleiter-Optoelektronik* (Hanser, München, 1995).
- [4] S. Wang, *Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics* (Prentice Hall, 1989).
- [5] R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, 1992).
- [6] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, 1996), 1st ed.
- [7] F. Braun, *Annalen der Physik und Chemie* **153**, 556 (1874).
- [8] W. Schottky, *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939).
- [9] R. L. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**, 341 (1962).
- [10] J. Bardeen, *Physical Review* **71**, 717 (1947).
- [11] A. Franciosi and C. G. Van de Walle, *Surface Science Reports* **25**, 1 (1996).
- [12] E. T. Yu, J. O. McCaldin, and T. C. McGill, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic Press, Boston, 1992), vol. 46, pp. 1–146.
- [13] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, *Physical Review B* **41**, 2832 (1990).
- [14] A. M. Cowley and S. M. Sze, *Journal of Applied Physics* **36**, 3212 (1965).
- [15] V. Heine, *Physical Review* **138**, 1689 (1965).
- [16] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Physical Review B* **13**, 2461 (1976).
- [17] P. Ziesche and G. Paasch, in *Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle*, edited by P. Ziesche and G. Lehmann (Springer, Berlin, 1983), pp. 14–73.
- [18] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Physical Review B* **15**, 2154 (1977).
- [19] M. Schluter, *Physical Review B* **17**, 5044 (1978).
- [20] P. N. First, J. A. Strosio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce, and R. J. Celotta, *Physical Review Letters* **63**, 1416 (1989).
- [21] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **52**, 465 (1984).
- [22] W. Mönch, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **6**, 1270 (1988).
- [23] J. Tersoff, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **3**, 1157 (1985).
- [24] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, and I. Lindau, *Journal of Vacuum Science & Technology* **16**, 1422 (1979).
- [25] W. E. Spicer, Z. Lilientalweber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano, and I. Lindau, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **6**, 1245 (1988).

- [26] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, and C. Y. Su, *Journal of Vacuum Science & Technology* **17**, 1019 (1980).
- [27] A. Zur, T. C. McGill, and D. L. Smith, *Physical Review B* **28**, 2060 (1983).
- [28] J. Y. F. Tang and J. L. Freeouf, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2**, 459 (1984).
- [29] J. R. Waldrop, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2**, 445 (1984).
- [30] N. Newman, W. E. Spicer, and E. R. Weber, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **5**, 1020 (1987).
- [31] W. Mönch, *Physical Review Letters* **58**, 1260 (1987).
- [32] W. Mönch, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **17**, 1867 (1999).
- [33] H. Kobayashi, T. Mori, K. Namba, and Y. Nakato, *Solid State Communications* **92**, 249 (1994).
- [34] R. T. Tung, *Physical Review Letters* **52**, 461 (1984).
- [35] R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. P. Sullivan, and F. Schrey, *Physical Review Letters* **66**, 72 (1991).
- [36] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3**, 835 (1985).
- [37] C. Gerthsen, H. O. Kneser, and H. Vogel, *Physik* (Springer, Berlin, 1986), 15th ed.
- [38] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Monographs in Electrical and Electronic Engineering (Clarendon Press, Oxford, 1988), 2nd ed.
- [39] A. L. Fahrenbruch and R. Bube, *Fundamentals of Solar Cells* (Academic Press, New York, 1983).
- [40] P. Würfel, *Physik der Solarzelle*, Physik der Solarzelle (Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, 2000), 2nd ed.
- [41] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology - Fundamentals, Practice and Modeling* (Prentice Hall, Upper Saddle River, 2000).
- [42] R. H. Bube, *Photovoltaic Materials*, vol. 1 of *Series on Properties of Semiconductor Materials* (Imperial College Press, London, 1998).
- [43] H. J. Lewerenz and H. Jungblut, *Photovoltaik* (Springer, Berlin, 1995).
- [44] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics* **11**, 347 (2003).
- [45] M. A. Green, K. Emery, K. Bucher, D. L. King, and S. Igari, *Progress in Photovoltaics* **7**, 31 (1999).
- [46] W. Jaegermann, in *Solarzellen* (Technische Universität Darmstadt, Vorlesungsmanskript, 2000).
- [47] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, et al., *Progress in Photovoltaics* **11**, 225 (2003).
- [48] X. Wu, J. C. Keane, C. DeHart, R. Dhere, D. S. Albin, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, and P. Sheldon, in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Munich, 2001), pp. 995–1000.
- [49] M. Powalla and B. Dimmler, in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Munich, 2001), pp. 983–988.
- [50] D. Bonnet, *Thin Solid Films* **361**, 547 (2000).

- [51] T. L. Chu, in *Current topics in photovoltaics* (Academic Press, New York, 1988), vol. 3, pp. 235–300.
- [52] D. Bonnet and H. Rabenhorst, in *Conference Record of the 9th Photovoltaic Spec. Conf., IEEE* (New York, 1972), pp. 129–131.
- [53] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics* **48**, 4365 (1977).
- [54] B. M. Basol, *Journal of Applied Physics* **55**, 601 (1984).
- [55] D. H. Rose, F. S. Hasoon, R. G. Dhere, D. S. Albin, R. M. Ribelin, X. S. Li, Y. Mahathongdy, T. A. Gessert, and P. Sheldon, *Progress in Photovoltaics* **7**, 331 (1999).
- [56] X. Wu, S. Asher, D. H. Levi, D. E. King, Y. Yan, T. A. Gessert, and P. Sheldon, *Journal of Applied Physics* **89**, 4564 (2001).
- [57] M. Shao, A. Fischer, D. Grecu, U. Jayamaha, E. Bykov, G. ContrerasPuentes, R. G. Bohn, and A. D. Compaan, *Applied Physics Letters* **69**, 3045 (1996).
- [58] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, and C. Q. Wu, *Journal of Applied Physics* **71**, 3870 (1992).
- [59] R. W. Birkmire and P. V. Meyers, in *24th IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (Hawaii, 1994), pp. 76–82.
- [60] P. V. Meyers and R. W. Birkmire, *Progress in Photovoltaics* **3**, 393 (1995).
- [61] A. D. Compaan, J. R. Sites, R. W. Birkmire, C. S. Ferekides, and A. L. Fahrenbruch, in *195th Meeting of the Electrochemical Society* (Seattle, WA, 1999), vol. 99-11, pp. 241–251.
- [62] K. Durose, P. R. Edwards, and D. P. Halliday, *Journal of Crystal Growth* **197**, 733 (1999).
- [63] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, in *Material Research Society - Spring Meeting* (San Francisco, 2001), vol. 668, p. H6.6.
- [64] K. Durose, M. Cousins, D. Boyle, J. Beier, and D. Bonnet, *Thin Solid Films* **403-404**, 396 (2002).
- [65] K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C. J. Ottley, P. Nollet, S. Degraeve, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier, and D. Bonnet, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **229**, 1055 (2002).
- [66] V. Fthenakis and K. Zweibel, in *NCPV and Solar Program Review Meeting* (Denver, 2003).
- [67] A. Romeo, D. Baetzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, in *16th European Photovoltaic Conference and Exhibition* (Glasgow, 2000).
- [68] A. Romeo, M. Arnold, D. Baetzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, in „*PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions*“ *Conference and Exhibition* (Rome, 2002).
- [69] A. Romeo, A. N. Tiwari, H. Zogg, M. Wagner, and J. R. Günter, in *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Wien, 1997).
- [70] S. N. Alamri and A. W. Brinkman, *Journal of Physics D* **33**, L1 (2000).
- [71] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, and V. Canevari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **58**, 209 (1999).
- [72] S. H. Wei and S. B. Zhang, *Physical Review B* **66**, 155211 (2002).
- [73] A. Gupta and A. D. Compaan, in *Materials Research Society - Spring Meeting* (San Francisco, 2003), vol. 763.

- [74] J. Britt and C. Ferekides, Applied Physics Letters **62**, 2851 (1993).
- [75] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, et al., Japanese Journal of Applied Physics **36**, 6304 (1997).
- [76] M. A. Santana-Aranda and M. Melendez-Lira, Applied Surface Science **175**, 538 (2001).
- [77] K. D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, and D. Cahen, Solar Energy Materials and Solar Cells **62**, 295 (2000).
- [78] J. Fritsche, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [79] T. Schulmeyer, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2001).
- [80] D. W. Niles, D. Rioux, and H. Höchst, Journal of Applied Physics **73**, 4586 (1993).
- [81] K. W. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran, and W. Bottenberg, Solar Cells **23**, 49 (1988).
- [82] A. Klein, Applied Physics Letters **77**, 2009 (2000).
- [83] A. Klein, Habilitationsschrift, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [84] B. E. McCandless, I. Youm, and R. W. Birkmire, Progress in Photovoltaics **7**, 21 (1999).
- [85] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, M. Campo, and J. Beier, Thin Solid Films **431-432**, 84 (2003).
- [86] A. Romeo, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, Thin Solid Films **361**, 420 (2000).
- [87] B. E. McCandless, L. V. Moulton, and R. W. Birkmire, Progress in Photovoltaics **5**, 249 (1997).
- [88] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo, and L. L. Kazmerski, Journal of Vacuum Science & Technology A **16**, 1251 (1998).
- [89] M. A. Cousins and K. Durose, Thin Solid Films **361**, 253 (2000).
- [90] H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, H. Richter, and D. Bonnet, Journal of Crystal Growth **159**, 910 (1996).
- [91] V. Valdna, F. Buschmann, and E. Melikov, Journal of Crystal Growth **161**, 164 (1996).
- [92] U. Jahn, T. Okamoto, A. Yamada, and M. Konagai, Journal of Applied Physics **90**, 2553 (2001).
- [93] Y. Marfaing, Thin Solid Films **387**, 123 (2001).
- [94] N. Amin, T. Isaka, T. Okamoto, A. Yamada, and M. Konagai, Japanese Journal of Applied Physics **38**, 4666 (1999).
- [95] A. Gupta, I. Matulionis, J. Drayton, and A. D. Compaan, in *Materials Research Society - Spring Meeting* (San Francisco, 2001), vol. 668, p. H6.4.1.
- [96] J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann, Thin Solid Films **387**, 158 (2001).
- [97] J. Fritsche, S. Gunst, A. Thißen, R. Gegenwart, A. Klein, and W. Jaegermann, in *Material Research Society - Spring Meeting* (San Francisco, USA, 2001), vol. 668, p. H5.1.1.
- [98] J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann, Applied Physics Letters **81**, 2297 (2002).

- [99] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **403-404**, 252 (2002).
- [100] J. G. Werthen, J. P. Haring, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *Journal of Physics D* **16**, 2391 (1983).
- [101] J. L. Freeouf and J. M. Woodall, *Applied Physics Letters* **39**, 727 (1981).
- [102] J. P. Ponpon, *Solid State Electronics* **28**, 689 (1985).
- [103] D. J. Friedman, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Physical Review B* **37**, 731 (1988).
- [104] A. K. Wahi, G. P. Carey, C. D. Chiang, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 494 (1989).
- [105] J. L. Shaw, R. E. Viturro, L. J. Brillson, and D. LaGraffe, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 489 (1989).
- [106] A. K. Wahi, G. P. Carey, K. Miyano, T. T. Chiang, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **8**, 1152 (1990).
- [107] H. Cordes and R. Schmidfetzer, *Semiconductor Science and Technology* **9**, 2085 (1994).
- [108] W. Y. Lin, C. Wei, and K. Rajeshwar, *Journal of Applied Physics* **76**, 4145 (1994).
- [109] G. Stollwerck and J. R. Sites, in *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Nice, 1995).
- [110] A. Niemegeers and M. Burgelman, *Journal of Applied Physics* **81**, 2881 (1997).
- [111] P. Nollet, M. Burgelman, and S. Degrave, *Thin Solid Films* **361**, 293 (2000).
- [112] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, R. Schäffler, and J. Parisi, *Thin Solid Films* **403-404**, 280 (2002).
- [113] T. J. McMahon and A. L. Fahrenbruch, in *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anchorage, 2000), p. 539.
- [114] E. Janik and R. Triboulet, *Journal of Physics D* **16**, 2333 (1983).
- [115] S. P. Kowalczyk, J. T. Cheung, E. A. Kraut, and R. W. Grant, *Physical Review Letters* **56**, 1605 (1986).
- [116] C. K. Shih and W. E. Spicer, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **5**, 1231 (1987).
- [117] T. Duc, C. Hsu, and J. Faurie, *Physical Review Letters* **58**, 1127 (1987).
- [118] J. O. McCaldin, T. C. McGill, and C. A. Mead, *Journal of Vacuum Science & Technology* **13**, 802 (1976).
- [119] L. Djaloshinski and Y. Nemirovsky, *Solid-State Electronics* **39**, 1385 (1996).
- [120] S. H. Wei and A. Zunger, *Applied Physics Letters* **72**, 2011 (1998).
- [121] G. Asa and Y. Nemirovsky, *Journal of Applied Physics* **77**, 4417 (1995).
- [122] X. N. Li, D. W. Niles, F. S. Hasoon, R. J. Matson, and P. Sheldon, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **17**, 805 (1999).
- [123] Y. Yan, K. M. Jones, X. Wu, and M. M. Al-Jassim, in *Materials Research Society - Spring Meeting* (San Francisco, 2003), vol. 763.
- [124] D. Rioux, D. W. Niles, and H. Höchst, *Journal of Applied Physics* **73**, 8381 (1993).
- [125] T. L. Chu, S. S. Chu, F. Firszt, and C. Herrington, *Journal of Applied Physics* **59**, 1259 (1986).
- [126] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **83**, 3192 (1998).
- [127] A. Nouhi, R. J. Stirn, P. V. Meyers, and C. H. Liu, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **7**, 833 (1989).

- [128] T. A. Gessert, X. Li, T. J. Coutts, A. R. Mason, and R. J. Matson, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **12**, 1501 (1994).
- [129] T. A. Gessert, A. R. Mason, P. Sheldon, A. B. Swartzlander, D. Niles, and T. J. Coutts, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **14**, 806 (1996).
- [130] T. A. Gessert, A. Duda, S. E. Asher, C. Narayanswamy, and D. Rose, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anchorage, 2000).
- [131] T. Baron, K. Saminadayar, and N. Magnea, *Journal of Applied Physics* **83**, 1354 (1998).
- [132] K. Makhratchev, K. J. Price, X. Ma, D. A. Simmons, J. Drayton, K. Ludwig, A. Gupta, R. G. Bohn, and A. D. Compaan, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anchorage, 2000).
- [133] J. Drayton, V. Parikh, G. Rich, A. Gupta, T. Osborn, R. G. Bohn, and A. D. Compaan, in *Materials Research Society -Spring Meeting* (San Francisco, 2003), vol. 763.
- [134] A. D. Compaan, in *Materials Research Society -Spring Meeting* (San Francisco, 2003), vol. 763.
- [135] M. A. Berding, M. Vanschilfgaarde, A. T. Paxton, and A. Sher, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8**, 1103 (1990).
- [136] S. H. Wei and S. B. Zhang, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **229**, 305 (2002).
- [137] U. V. Desnica, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **36**, 291 (1998).
- [138] U. V. Desnica and I. D. Desnica-Frankovic, *Vacuum* **61** (2001).
- [139] C. H. Park and D. J. Chadi, *Physical Review B* **52**, 11884 (1995).
- [140] D. J. Chadi, *Physical Review B* **59**, 15181 (1999).
- [141] V. Lyahovitskaya, L. Chernyak, J. Greenberg, L. Kaplan, and D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **88**, 3976 (2000).
- [142] M. A. Berding, *Physical Review B* **60**, 8943 (1999).
- [143] J. P. Haring, J. G. Werthen, R. H. Bube, L. Gulbrandsen, W. Jansen, and P. Luscher, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1**, 1469 (1983).
- [144] D. W. Niles, X. N. Li, P. Sheldon, and H. Höchst, *Journal of Applied Physics* **77**, 4489 (1995).
- [145] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskelä, E. Siponmaa, and R. Zilliacus, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **44**, 177 (1996).
- [146] D. H. Levi, D. S. Albin, and D. King, *Progress in Photovoltaics* **8**, 591 (2000).
- [147] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt, and C. Wang, *Journal of Applied Physics* **70**, 7608 (1991).
- [148] T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, and M. Ohmori, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 219 (1997).
- [149] D. L. Baetzner, R. Wendt, A. Romeo, H. Zogg, and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **361**, 463 (2000).
- [150] A. D. Compaan, X. Deng, and R. G. Bohn, Annual Technical Report, March 1999 - March 2000 NREL/SR-520-30739, National Renewable Laboratory (NREL) (2001).
- [151] H. Uda, S. Ikegami, and H. Sonomura, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **36**, 5549 (1997).

- [152] C. S. Ferekides, V. Viswanathan, and D. L. Morel, in *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anaheim, 1997), pp. 423–426.
- [153] J. H. Yun, K. H. Kim, D. Y. Lee, and B. T. Ahn, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**, 203 (2003).
- [154] B. E. McCandless, J. E. Phillips, and J. Titus, in *2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion* (Vienna, Austria, 1998), p. 448.
- [155] R. W. Birkmire, in *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anaheim, 1997), pp. 295–300.
- [156] D. Albin, D. Levi, S. Asher, A. Balcioglu, and R. D. Dhere, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anchorage, 2000).
- [157] A. Hanafusa, T. Aramoto, and A. Morita, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **40**, 6764 (2001).
- [158] B. Ghosh, S. Purakayastha, P. K. Datta, R. W. Miles, M. J. Carter, and R. Hill, *Semiconductor Science and Technology* **10**, 71 (1995).
- [159] K. D. Dobson, O. Rotlevi, D. Rose, and G. Hodes, *Journal of the Electrochemical Society* **149**, G147 (2002).
- [160] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, Berlin, 1997), 3rd ed.
- [161] S. Hofmann, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (J. Wiley & Sons, Chichester, 1990), pp. 143–199, 2nd ed.
- [162] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films* (Academic Press, London, 2002).
- [163] L. I. Maissel and R. Glang, eds., *Handbook of thin film technology* (McGraw-Hill, New York, 1983).
- [164] R. S. Williams, *Solid State Communications* **41**, 153 (1982).
- [165] S. Salimian and M. Delfino, *Journal of Applied Physics* **70**, 3970 (1991).
- [166] L. J. Huang, W. M. Lau, H. T. Tang, W. N. Lennard, I. V. Mitchell, P. J. Schultz, and M. Kasrai, *Physical Review B* **50**, 18453 (1994).
- [167] I. L. Singer, J. S. Murday, and L. R. Cooper, *Surface Science* **108**, 7 (1981).
- [168] J. S. Pan, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, H. S. Tan, and K. L. Tan, *Journal of Applied Physics* **80**, 6655 (1996).
- [169] D. Leinen, A. Fernandez, J. P. Espinos, and A. R. GonzalezEliphe, *Applied Physics A* **63**, 237 (1996).
- [170] C. Morant, J. M. Sanz, and L. Galan, *Physical Review B* **45**, 1391 (1992).
- [171] T. J. Yang and T. B. Wu, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **34**, 6184 (1995).
- [172] K. F. Chien, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics* **64**, 2792 (1988).
- [173] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [174] D. W. Niles and H. Höchst, *Physical Review B* **43**, 1492 (1991).
- [175] J. Fritsche, S. Gunst, E. Golusda, M. C. Lejard, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, R. Wendt, R. Gegenwart, D. Bonnet, et al., *Thin Solid Films* **387**, 161 (2001).
- [176] K. Ibach, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Vorlesungsmanuskript zum 17. IFF-Ferienkurs, 1986), p. 13.
- [177] S. Gunst, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt (2001).

- [178] W. Göpel and C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie* (Teubner, Stuttgart, 1994).
- [179] D. E. Aspnes and H. Arwin, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2**, 1309 (1984).
- [180] R. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I* (Springer, Berlin, 1987).
- [181] H. Wenzl, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Vorlesungsmanuskript zum 17. IFF-Ferienkurs, 1986), p. 71.
- [182] R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **10** (1989).
- [183] G. Ghosh, H. L. Lukas, and L. Delaey, *Zeitschrift für Metallkunde* **80**, 731 (1989).
- [184] G. Ghosh, *Journal of Phase Equilibria* **15** (1994).
- [185] P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Service de Chimie Physique, Université Libre de Bruxelles, Brussels* pp. 2851–2867 (1963).
- [186] R. Glang, J. G. Kren, and W. J. Patrick, *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 407 (1963).
- [187] A. Krost, *Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Universität Aachen* (1981).
- [188] M. Köntges, *Doktorarbeit, Universität Oldenburg* (2002).
- [189] R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8** (1987).
- [190] Q. Wu, *Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt* (2003).
- [191] R. E. Honig and D. A. Kramer, *RCA Review* **30**, 285 (1969).
- [192] K. Reichelt, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Vorlesungsmanuskript zum 17. IFF-Ferienkurs, 1986), p. 27.
- [193] C. Argile and G. E. Rhead, *Surface Science Reports* **10**, 277 (1989).
- [194] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [195] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy*, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, Berlin, 1995).
- [196] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim, 1985).
- [197] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I + II*, Topics in Applied Physics (Springer, Berlin, 1978).
- [198] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994), 2nd ed.
- [199] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [200] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Physical Review A* **136**, 1030 (1964).
- [201] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Physical Review A* **136**, 1044 (1964).
- [202] D. Briggs and J. C. Rivière, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (J. Wiley & Sons, Chichester, 1990), pp. 85–141, 2nd ed.
- [203] T. N. Rhodin and J. W. Gadzuk, in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, edited by T. N. Rhodin and G. Ertl (North-Holland, Amsterdam, 1979), pp. 113–273.
- [204] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [205] W. Eberhardt, *Applications of Synchrotron Radiation*, vol. 35 of *Springer Series on Surface Sciences* (Springer, Berlin, 1995).

- [206] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics Inc., Eden Prairie, 1995).
- [207] P. M. A. Sherwood, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (J. Wiley & Sons, Chichester, 1990), pp. 555–586, 2nd ed.
- [208] I. Kojima and M. Kurahashi, J. Electr. Spec. Rel. Phen. **42**, 177 (1987).
- [209] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, Journal of Applied Crystallography **20**, 79 (1987).
- [210] D. A. Shirley, Physical Review B **5**, 4709 (1972).
- [211] S. Tougaard and P. Sigmund, Physical Review B **25**, 4452 (1982).
- [212] P. M. A. Sherwood, Journal of Vacuum Science & Technology A **14**, 1424 (1996).
- [213] S. Doniach and M. Sunjic, Journal of Physics C **3**, 285 (1970).
- [214] M. P. Seah, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (J. Wiley & Sons, Chichester, 1990), pp. 201–255, 2nd ed.
- [215] J. J. Yeh and I. Lindau, in *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Academic Press, 1985), vol. 32, pp. 1–155.
- [216] F. Capasso and G. Margaritondo, *Heterojunction Band Discontinuities* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [217] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk, Physical Review B **28**, 1965 (1983).
- [218] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
- [219] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Physical Review Letters **56**, 930 (1986).
- [220] A. Engel, Y. Lyubchenko, and D. Müller, Trends in Cell Biology **9**, 77 (1999).
- [221] R. Guckenberger, T. Hartmann, and W. Wieggräbe, in *Scanning Tunneling Microscopy II*, edited by R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt (Springer, Heidelberg, 1995), p. 51.
- [222] O. Magnussen, J. Hotlos, R. Nichols, D. Kolb, and R. Behm, Physical Review Letters **64**, 2929 (1990).
- [223] S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM* (Wiley-VCH, Weinheim, 1995).
- [224] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I-III* (Springer, Berlin, 1993-1996).
- [225] Y. Martin, C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, Journal of Applied Physics **61**, 4723 (1987).
- [226] G. Meyer and N. M. Amer, Applied Physics Letters **52**, 244 (1988).
- [227] H. Krischner and B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-methode* (Vieweg, Braunschweig, 1994), 5th ed.
- [228] L. Reimer, ed., *Scanning Electron Microscopy*, vol. 45 of *Springer Series in Optical Sciences* (Springer, Berlin, 1998), 2nd ed.
- [229] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry* (J. Wiley & Sons, New York, 1987).
- [230] D. Briggs and M. P. Seah, in *Practical Surface Analysis*, edited by D. Briggs and M. Seah (J. Wiley & Sons, Chichester, 1992), vol. 2.
- [231] D. L. Baetzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, and A. N. Tiwari, Thin Solid Films **387**, 151 (2001).

- [232] F. Wang, A. Schwartzman, A. L. Fahrenbruch, R. Sinclair, R. H. Bube, and C. M. Stahle, *Journal of Applied Physics* **62**, 1469 (1987).
- [233] X. Yi and J. J. Liou, *Solid-State Electronics* **38**, 1151 (1995).
- [234] O. Madelung, ed., *Semiconductors Basic Data* (Springer, Berlin, 1996), 2nd ed.
- [235] D. H. Levi, L. M. Woods, D. S. Albin, T. A. Gessert, D. W. Nilis, A. Swartzlander, D. H. Rose, R. K. Ahrenkiel, and P. Sheldon, in *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Anaheim, California, 1997).
- [236] L. M. Woods, D. H. Levi, V. Kaydanov, G. Y. Robinson, and R. K. Ahrenkiel, in *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Vienna, Austria, 1998).
- [237] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 102 (1978).
- [238] S. Taeger, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [239] J. McHardy and F. Ludwig, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics* (Noyes, Park Ridge, 1992).
- [240] G. Friesen, E. D. Dunlop, and R. Wendt, *Thin Solid Films* **387** (2001).
- [241] J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64**, R29 (1988).
- [242] D. W. Nilis, X. N. Li, D. Albin, D. Rose, T. Gessert, and P. Sheldon, *Progress in Photovoltaics* **4**, 225 (1996).
- [243] M. G. Garnier, R. Wahrenberg, and P. Oelhafen, *Physical Review B* **65**, 113204 (2002).
- [244] R. C. Weast, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1985), 65th ed.
- [245] G. D. Davis, W. A. Beck, N. E. Byer, R. R. Daniels, and G. Margaritondo, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2**, 546 (1984).
- [246] D. J. Friedman, G. P. Carey, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Physical Review B* **34**, 5329 (1986).
- [247] D. J. Friedman, G. P. Carey, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Physical Review B* **35**, 1188 (1987).
- [248] B. M. Trafas, H. M. Meyer, C. M. Aldao, R. L. Siefert, M. Vos, and F. Xu, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8**, 2055 (1990).
- [249] I. M. Vitomirov, S. Chang, L. J. Brillson, D. F. Rioux, S. Sivananthan, and J. P. Faurie, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **9**, 966 (1991).
- [250] Z. D. Lin, F. Xu, and J. H. Weaver, *Physical Review B* **36**, 5777 (1987).
- [251] L. J. Brillson, C. F. Brucker, N. G. Stoffel, A. D. Katnani, and G. Margaritondo, *Physical Review Letters* **46**, 838 (1981).
- [252] J. F. McGilp, *Journal of Physics C* **17**, 2249 (1984).
- [253] L. J. Brillson, *Physical Review Letters* **40**, 260 (1978).
- [254] K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides* (Butterworths, London, 1974).
- [255] A. K. Niessen, F. R. deBoer, R. Boom, P. F. deChatel, W. C. M. Mattens, and A. R. Miedema, *CALPHAD* **7**, 51 (1983).
- [256] A. Klein, Doktorarbeit, Universität Konstanz (1994).
- [257] Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, J. Washburn, and J. H. Weaver, *Applied Physics Letters* **56**, 2507 (1990).

- [258] Y. J. Li, G. L. Ma, and W. Q. Jie, *Journal of Crystal Growth* **256**, 266 (2003).
- [259] S. W. Gaarenstroom and N. Winograd, *Journal of Chemical Physics* **67**, 3500 (1977).
- [260] N. G. Stoffel, *Physical Review B* **28**, 3306 (1983).
- [261] L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, and D. A. Shirley, *Physical Review B* **10**, 4881 (1974).
- [262] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, Kowalczyk, and D. A. Shirley, *Physical Review B* **9**, 600 (1974).
- [263] A. Wall, Y. Gao, A. Raisanen, A. Franciosi, and J. R. Chelikowsky, *Physical Review B* **43**, 4988 (1991).
- [264] W. H. Kohl, ed., *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices* (AIP Press, Woodbury, 1995).
- [265] T. P. Humphreys, M. H. Patterson, and R. H. Williams, *Journal of Vacuum Science & Technology* **17**, 886 (1980).
- [266] P. R. Edwards, K. Durose, J. Beier, M. Campo, and D. Bonnet, *Thin Solid Films* **387**, 189 (2001).
- [267] J. Nogami, T. Kendelewicz, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Physical Review B* **34**, 669 (1986).
- [268] B. Johansson and N. Mårtensson, *Physical Review B* **21**, 4427 (1980).
- [269] A. van Triest, W. Folkerts, and C. Haas, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 8733 (1990).
- [270] M. G. Mason, *Physical Review B* **27**, 748 (1983).
- [271] W. F. Egelhoff and G. G. Tibbetts, *Physical Review B* **19**, 5028 (1979).
- [272] G. K. Wertheim and S. B. Diczko, *Physical Review B* **37**, 844 (1988).
- [273] N. J. Shevchik, *Journal of Physics F* **5**, 1860 (1975).
- [274] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Physical Review B* **27**, 3160 (1983).
- [275] P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Physical Review B* **27**, 3176 (1983).
- [276] J. Hölzl and F. K. Schlulze, *Work Functions of Metals*, vol. 85 of *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer, Berlin, 1979).
- [277] T. B. Massalski, ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, CD-ROM (ASM International, Materials Park, 1996), 2nd ed.
- [278] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, and D. A. Shirley, *Physical Review B* **16**, 5372 (1977).
- [279] W. Ranke and H. J. Kuhr, *Physical Review B* **39**, 1595 (1989).
- [280] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, and V. Canevari, *Thin Solid Films* **361**, 327 (2000).
- [281] T. Schmidt, K. Durose, C. Rothenhausler, and M. Lerch, *Thin Solid Films* **361**, 383 (2000).
- [282] G. Leimkühler, O. Bartelt, and R. Reineke-Koch, in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Munich, 2001), pp. 1169–1171.
- [283] A. E. Abken, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **73**, 391 (2002).
- [284] A. E. Abken, *Journal of Materials Science Letters* **21**, 845 (2002).
- [285] A. Abken and O. Bartelt, *Thin Solid Films* **403-404**, 216 (2002).
- [286] C. Lee and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics* **54**, 7041 (1983).
- [287] C. T. Lee and R. H. Bube, *Journal of Applied Physics* **58**, 880 (1985).

- [288] P. Christmann, J. Kreissl, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, R. Schwarz, and K. W. Benz, *Journal of Crystal Growth* **161**, 259 (1996).
- [289] A. Zerrai, G. Marrakchi, G. Bremond, J. Y. Moisan, G. Martel, M. Gauneau, B. Lambert, P. Gravey, N. Wolffer, A. Aoudia, et al., *Journal of Crystal Growth* **161**, 264 (1996).
- [290] J. Kreissl and H. J. Schulz, *Journal of Crystal Growth* **161**, 239 (1996).
- [291] H. R. Selber, P. Peka, S. W. Biernacki, H. J. Schulz, R. Schwarz, and K. W. Benz, *Semiconductor Science and Technology* **14**, 521 (1999).
- [292] B. Späth, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [293] T. C. Chiang, K. H. Frank, H. J. Freund, A. Goldmann, F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, R. C. Leckey, and W. D. Schneider, in *Landoldt-Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer Verlag, Berlin, 1994), vol. 23 of *Group III: Crystal and Solid State Physics*.
- [294] A. K. Wahi, K. Miyano, G. P. Carey, T. T. Chiang, I. Lindau, and W. E. Spicer, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **8**, 1926 (1990).
- [295] S. Bhunia and D. N. Bose, *Journal of Applied Physics* **87**, 2931 (2000).
- [296] K. Mochizuki, A. Terano, M. Momose, A. Taike, M. Kawata, J. Gotoh, and S. Nakatsuka, *Journal of Applied Physics* **78**, 3216 (1995).
- [297] M. Ozawa, F. Hiei, M. Takasu, A. Ishibashi, and K. Akimoto, *Applied Physics Letters* **64**, 1120 (1994).
- [298] J. T. Trexler, J. J. Fijol, L. C. Calhoun, R. M. Park, and P. H. Holloway, *Journal of Crystal Growth* **159**, 723 (1996).
- [299] M. Nishio, Q. X. Guo, and H. Ogawa, *Thin Solid Films* **344**, 508 (1999).
- [300] L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak, and D. A. Shirley, *Physical Review B* **8**, 2392 (1973).
- [301] S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak, F. R. McFeely, L. Ley, and D. A. Shirley, *Physical Review B* **8**, 2387 (1973).
- [302] S. Chaturvedi, J. A. Rodriguez, T. Jirsak, and J. Hrbek, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 7033 (1998).
- [303] C. Heske, U. Winkler, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, C. Jung, and P. R. Bressler, *Physical Review B* **56**, 13335 (1997).
- [304] F. Lévy, ed., *Physics and Chemistry of Materials with low-dimensional Structures* (Kluwer, Dordrecht, 1976).
- [305] H. Tributsch and W. Jaegermann, *Progress in Surface Science* **29**, 1 (1988).
- [306] W. Jaegermann, A. Klein, and C. Pettenkofer, in *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage*, edited by H. P. Hughes and H. Starnberg (Kluwer, Dordrecht, 2000), pp. 317–402.
- [307] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (J. Wiley & Sons, New York, 1994).
- [308] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, and R. Tenne, *Nature* **387**, 791 (1997).
- [309] M. Balkanski, *Microionics: Solid-State Integrable Batteries* (Elsevier, Brussel, 1991).
- [310] J. P. Pereira-Ramos and C. Julien, eds., *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage* (Kluwer, Dordrecht, 2002).
- [311] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **183**, 193 (1969).

- [312] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [313] T. Shimada, F. S. Ohuchi, and B. A. Parkinson, *Japanese Journal of Applied Physics* **33**, 2696 (1994).
- [314] R. Schlaf, O. Lang, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, and N. R. Armstrong, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **15**, 1365 (1997).
- [315] R. Schlaf, O. Lang, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* **85**, 2732 (1999).
- [316] T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Semiconductor Science and Technology* **15**, 514 (2000).
- [317] T. Löher, Y. Tomm, A. Klein, D. Su, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* **80**, 5718 (1996).
- [318] H. Höchst, D. W. Niles, and I. Hernández-Calderón, *Physical Review B* **40**, 8370 (1989).
- [319] O. Lang, R. Rudolph, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Sanchez, J. Segura, and A. Chévy, in *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Nice, 1995), pp. 2023–2026.
- [320] A. Thißen, Doktorarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (2000).
- [321] U. Weiler, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2002).
- [322] N. Matsumura, T. Sakamoto, and J. Saraie, *Journal of Crystal Growth* **237**, 1550 (2002).
- [323] M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, eds., *Intercalation Chemistry* (Academic Press, New York, 1982).
- [324] H. I. Starnberg, *Modern Physics Letters B* **14**, 455 (2000).
- [325] H. Gerischer, F. Decker, and B. Scrosati, *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 2297 (1994).
- [326] A. Hérol, in *Intercalated Layered Materials*, edited by F. Lévy (Reidel, Dordrecht, 1979), p. 321.
- [327] W. Jaegermann and D. Tonti, in *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage*, edited by J. P. Pereira-Ramos and C. Julien (Kluwer, Dordrecht, 2002), pp. 289–354.
- [328] J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, and J. H. Harding, *Chemistry of Materials* **11**, 1990 (1999).
- [329] R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado, E. Zhecheva, and R. Stoyaneva, *Journal of Solid State Electrochemistry* **3**, 121 (1999).
- [330] C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. S. Naidu, and P. J. Reddy, *Thin Solid Films* **305**, 219 (1997).
- [331] M. Heber and W. Grunert, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5288 (2000).
- [332] M. Demeter, M. Neumann, and W. Reichelt, *Surface Science* **454**, 41 (2000).
- [333] J. G. Choi, *Applied Surface Science* **148**, 64 (1999).
- [334] W. Lambrecht, B. Djafarirouhani, M. Lannoo, and J. Vennik, *Journal of Physics C* **13**, 2485 (1980).
- [335] W. Lambrecht, B. Djafarirouhani, M. Lannoo, P. Clauws, L. Fiermans, and J. Vennik, *Journal of Physics C* **13**, 2503 (1980).
- [336] J. P. Kemp and P. A. Cox, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 9653 (1990).

- [337] M. T. Czyzyk, R. Potze, and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **46**, 3729 (1992).
- [338] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. Degroot, and T. S. Turner, *Physical Review B* **44**, 6090 (1991).
- [339] D. Ensling, F. J. Fernandez-Madrigal, A. Thißen, and W. Jaegermann, in *203rd Meeting of the Electrochemical Society* (Paris, 2003), vol. 2003-01.

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungen

2.1	Veranschaulichung wichtiger Kenngrößen zur Beschreibung von Halbleiter/ Metall-Grenzflächen	6
2.2	Bandanpassungen unterschiedlicher Halbleiter/Metall-Grenzflächen	7
2.3	Bandanpassungen unterschiedlicher Halbleiter-Heterokontakte	8
2.4	Halbleiter in Flachbandsituation bzw. mit Oberflächenbandverbiegung und Ausbildung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche mit Dipolsprung im Vaku- umniveau	9
2.5	Bandanpassung für eine Halbleiter/Metall-Grenzfläche nach dem Schottky- Modell	10
2.6	Barrierrhöhen nach der Vorhersage des Schottky-Modells	11
2.7	Ausbildung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche nach dem Anderson-Modell	12
2.8	Bandverlauf mit Oberflächenzuständen	13
2.9	Größen zur Berechnung der Barrierrhöhe	15
2.10	Verlauf der Ladungsdichte in der Bandlücke verschiedener Halbleiter mit dem Abstand zur Grenzfläche	16
2.11	Grenzflächenindex S verschiedener Halbleiter	17
2.12	Schematische Darstellung des Defekt-Modells am Beispiel von GaAs	18
2.13	Transportprozesse an Halbleiter/Metall-Grenzflächen	20
2.14	n-Halbleiter/Metall-Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht, in Durchlassrichtung und in Sperrrichtung polarisiert	21
2.15	Veranschaulichung des Tunnelprozesses durch die schmale Barriere eines p-Halbleiter/Metall-Kontaktes	22
2.16	Verlauf der Quasi-Fermienergie an einer p/n-Homodiode	24
2.17	Ohm'sche und gleichrichtende Halbleiter/Metall-Kontakte	25
3.1	Prinzipieller Aufbau einer p/n-Solarzelle	30
3.2	Diodenkennlinie einer Solarzelle	31
3.3	Theoretische Wirkungsgrade unterschiedlicher Absorbermaterialien	32
3.4	Ersatzschaltbild einer Solarzelle	33
3.5	Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungstransport	35
4.1	Querschnitt einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle	39
4.2	Bandenergiediagramm der CdTe-Dünnschichtsolarzelle	42
4.3	Strom-Spannungs-Kennlinie einer aktivierten CdTe-Dünnschichtsolarzelle	43
4.4	Schematische Darstellung der Bandanpassung für einen p-CdTe/Metall- Schottky-Kontakt sowie einen p-CdTe/p-ZnTe/Metall-Tunnelkontakt	44
4.5	Berechnete Aktivierungsenergien unterschiedlicher Punktdefekte in der Bandlücke des CdTe	46

5.1	Integriertes System zur Oberflächenanalyse und Probenpräparation	52
5.2	Schematischer Aufbau einer UHV-Präparationskammer zur Schichtabscheidung durch thermisches Verdampfen	54
5.3	Verdeutlichung des Sputtereinflusses auf die elektronischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung polykristalliner CdTe-Proben mit Hilfe der XPS	56
5.4	UHV-Spalten von TMDC-Einkristallen: Präparation und Charakterisierung von van-der-Waals-Oberflächen	58
5.5	Schematische Darstellung der elektrochemischen Präparationskammer . . .	60
5.6	Seitenansicht einer selbstgefertigten Effusionszelle	61
5.7	Binäre Phasendiagramme der Systeme Cd-Te (links) und Sb-Te (rechts) . .	62
5.8	Schematische Darstellung eines typischen Magnetron-Sputteraufbaus in einer UHV-Kammer	63
5.9	Energieschema der Photoelektronenspektroskopie mit angedeutetem Photoemissionsspektrum.	67
5.10	Mittlere freie Weglänge für Elektronen in Festkörpern als Funktion der kinetischen Energie	69
5.11	Bestimmung der Lage des Valenzbandmaximums anhand der gemessenen Spektren durch lineare Extrapolation zur Bindungsenergie-Achse	73
5.12	Vorgehensweise zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} an Halbleiter-Heterogrenzflächen aus XPS-Valenzband- und Rumpfniveaumissionen	74
6.1	XP-Übersichtsspektren einer unbehandelten und einer in-situ geätzten CdTe-Probe	82
6.2	SXP-Spektren einer zunächst unbehandelten und anschließend in-situ geätzten CdTe-Probe	83
6.3	XP-Spektren einer gesputterten sowie unterschiedlich in-situ geätzter CdTe-Proben im Vergleich	84
6.4	Topographievergleich (AFM) einer unbehandelten sowie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe	85
6.5	REM-Aufnahmen der Oberfläche einer unbehandelten sowie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe	85
6.6	XRD-Studie einer ex-situ geätzten CdTe-Probe	86
6.7	Oberfläche (REM) einer polykristallinen bzw. einkristallinen CdTe(110)-Probe nach dem Ätzprozess	88
6.8	SE- und BSE-Bild einer Ätzhomogenität im Vergleich	88
6.9	HREM-Aufnahmen der geätzten Oberfläche eines CdTe(110)-Kristalls . . .	88
6.10	AFM-Studie einer Ätzhomogenität	89
6.11	ESMA-Linienanalyse durch eine Ätzhomogenität	90
6.12	Modell zur Beschreibung der Entstehung von Ätzhomogenitäten	91
6.13	SIMS-Tiefenprofile unterschiedlich präparierter CdTe-Proben	92
6.14	PE-Spektren einer unbehandelten, dann ex-situ geätzten und schließlich schrittweise gesputterten CdTe-Probe	93
6.15	XPS-Sputtertiefenprofile von ex-situ geätzten CdTe-Proben	94
6.16	Modell zur Beschreibung der Morphologie polykristalliner CdTe-Schichten nach dem Ätzprozess	96
6.17	Bindungsenergieverlauf des $Te\ 3d_{5/2}$ -Niveaus beim Sputtern einer ex-situ bzw. in-situ geätzten polykristallinen CdTe-Probe	98

6.18	Resultierendes Bandenergiediagramm für die CdTe/Te-Grenzfläche der ex-situ geätzten CdTe-Probe	99
6.19	Resultierendes Bandenergiediagramm für die CdTe/Te-Grenzfläche der in-situ geätzten CdTe-Probe	100
6.20	Bindungsenergieverlauf des $Te\ 3d_{5/2}$ - sowie des $Cd\ 3d_{5/2}$ -Niveaus beim Sputtern eines ex-situ geätzten CdTe(110)-Einkristalls	101
6.21	Resultierendes Bandenergiediagramm für die CdTe/Te-Grenzfläche des ex-situ geätzten CdTe(110)-Einkristalls	102
6.22	XP-Spektren des CdTe-Substrats bei der schrittweisen Abscheidung einer elementaren Te-Schicht	104
6.23	Verlauf der normierten PES-Intensitäten beim schrittweisen Aufdampfen und anschließenden Sputtern einer elementaren Te-Schicht	105
6.24	Bindungsenergieverlauf des $Te\ 3d_{5/2}$ -Niveaus beim schrittweisen Aufdampfen und anschließenden Sputtern einer elementaren Te-Schicht	106
6.25	UP-Spektren bei der schrittweisen Abscheidung elementaren Te auf ein CdTe-Substrat	107
6.26	Resultierendes Bandenergiediagramm für die durch thermisches Verdampfen von Te erzeugte CdTe/Te-Grenzfläche	108
7.1	XP-Spektren des CdTe-Substrats bei der schrittweisen Abscheidung einer elementaren Cd-Schicht	117
7.2	$Te\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergieverlauf sowie die Veränderung der Austrittsarbeit bei der schrittweisen Abscheidung einer Cd-Schicht auf ein CdTe-Substrat	117
7.3	UP-Spektren bei der schrittweisen Abscheidung elementaren Cd auf ein CdTe-Substrat	119
7.4	Einfluss der CdTe-Substratauswahl auf die resultierenden Barrierenhöhen	120
7.5	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Au-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	122
7.6	Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer Au-Schicht auf CdTe sowie ein resultierendes $Au\ 4f_{7/2}$ -Differenzspektrum	124
7.7	Schichtaufbau des CdTe/Au-Kontaktes vor und nach einem Heizschritt	125
7.8	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein Au-Substrat	127
7.9	Resultierendes $Au\ 4f_{7/2}$ -Differenzspektrum sowie der Verlauf der normierten PES-Intensitäten bei der schrittweisen Abscheidung einer CdTe-Schicht auf Au	127
7.10	Schichtaufbau des Au/CdTe-Kontaktes	128
7.11	UP-Spektren und Austrittsarbeitsänderung im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein Au-Substrat	129
7.12	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen W-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	131
7.13	Ergebnisse der $Cd\ 3d_{5/2}$ -Anpassungen sowie ein exemplarisches $Au\ 4f_{7/2}$ -Differenzspektrum für die CdTe/W-Grenzfläche	131
7.14	Verlauf der normierten PES-Intensitäten bei der schrittweisen W-Abscheidung auf CdTe sowie der resultierende Schichtaufbau	132
7.15	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	134
7.16	$Te\ 3d_{5/2}$ -, $Cd\ 3d_{5/2}$ und $V\ 2p_{3/2}$ -Differenzspektren bei der schrittweisen V-Abscheidung auf CdTe	134

7.17	Verlauf der normierten PES-Intensitäten bei der schrittweisen V-Abscheidung auf CdTe	135
7.18	UP-Spektren und Austrittsarbeitsänderung im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe	136
7.19	Grenzflächenchemie und Kontaktbarrieren bei unterschiedlichen CdTe/Metall-Kombinationen	139
7.20	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei 400°C	141
7.21	UP-Spektren und Austrittsarbeitsänderung im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei 400°C	142
7.22	Resultierendes Bandenergiediagramm für den CdTe/VTe ₂ -Kontakt	143
7.23	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein Ta-Substrat	145
7.24	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf Ta	146
7.25	Resultierendes Bandenergiediagramm für den Ta _x Te _y /CdTe-Kontakt	147
8.1	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Sb ₂ Te ₃ (LT)-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat bei Raumtemperatur	151
8.2	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen Sb ₂ Te ₃ (LT)-Deposition auf CdTe bei Raumtemperatur	151
8.3	Resultierendes Bandenergiediagramm für die CdTe/Sb ₂ Te ₃ (LT)-Grenzfläche	152
8.4	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Sb ₂ Te ₃ (HT)-Deposition auf CdTe bei einer Substrattemperatur von 400°C	153
8.5	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein Sb ₂ Te ₃ (LT)-Substrat	155
8.6	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen V-Abscheidung auf Sb ₂ Te ₃ (LT)	156
8.7	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein Sb ₂ Te ₃ (HT)-Substrat	158
8.8	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen V-Abscheidung auf Sb ₂ Te ₃ (HT)	158
8.9	Schichtaufbau des Sb ₂ Te ₃ (HT)/V-Kontaktes vor und nach einem Temperschritt	159
8.10	Sb 3d _{5/2} -Spektren vor und nach der V-Deposition auf ein elementares Sb-Substrat	161
8.11	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Abscheidung auf ein Te-Substrat	162
8.12	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen V-Abscheidung auf elementares Te	162
8.13	Röntgendiffraktogramme von CdTe-Solarzellen mit bzw. ohne Sb ₂ Te ₃ -Zwischenschicht	164
8.14	XP-Spektren einer zunächst mit Sb ₂ Te ₃ bedeckten und im Anschluss getemperten CdTe-Probe	166
8.15	Veranschaulichung des der XPS zugänglichen Probenbereiches	167
8.16	XP-Spektren im Verlauf der Präparation einer CdTe/Sb ₂ Te ₃ /V-Schichtfolge mit anschließenden Temperschritten	168

8.17	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der Präparation einer CdTe/Sb ₂ Te ₃ /V-Schichtfolge mit anschließenden Temperschritten	169
8.18	Schematischer Aufbau der CdTe/Sb ₂ Te ₃ /V-Schichtfolge nach der Abscheidung sowie verschiedenen Temperschritten	170
8.19	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen ZnTe-Deposition auf CdTe	173
8.20	Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer ZnTe-Schicht auf CdTe	174
8.21	<i>Cd 3d_{5/2}</i> - und <i>Zn 2p_{3/2}</i> -Bindungsenergien sowie die resultierende Bindungsenergie-differenz bei der schrittweisen ZnTe-Deposition auf CdTe	174
8.22	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen ZnTe-Deposition auf CdTe	176
8.23	Resultierendes Bandenergie-diagramm für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche	177
8.24	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ZnTe	178
8.25	Verlauf der normierten PES-Intensitäten sowie <i>Zn 2p_{3/2}</i> - und <i>Te 3d_{5/2}</i> -Differenzspektren bei der schrittweisen V-Abscheidung auf ZnTe	178
8.26	UP-Spektren und Austrittsarbeitsänderung im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf ZnTe	180
8.27	XP-Spektren einer bei Raumtemperatur präparierten dicken ZnTe-Schicht	182
8.28	Strom-Spannungskennlinie eines ZnTe/Mo- und eines ZnTe/Au-Kontaktes	183
8.29	Schematisches Modell zur Beschreibung der Kontaktbildung verschiedener ZnTe/Metall-Systeme	184
9.1	XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein NbSe ₂ -Substrat	189
9.2	UP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein NbSe ₂ -Substrat	189
9.3	Verlauf der <i>Te 3d_{5/2}</i> - und <i>Cd 3d_{5/2}</i> -Bindungsenergien, der normierten <i>Te 3d_{5/2}</i> - und <i>Se 3d</i> -Intensitäten sowie der Austrittsarbeit bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf NbSe ₂	190
9.4	Resultierendes Bandenergie-diagramm für die NbSe ₂ /CdTe-Grenzfläche	191
9.5	Anpassung der jeweiligen <i>Te 3d_{5/2}</i> -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf NbSe ₂	192
9.6	Normiertes Verhältnis der <i>Te 3d_{5/2}</i> - und <i>Cd 3d_{5/2}</i> -Intensitäten während der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein NbSe ₂ -Substrat	193
9.7	Anpassung der jeweiligen <i>Cd 3d_{5/2}</i> -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf NbSe ₂	194
9.8	XP-Spektren bei der schrittweisen Cd-Deposition auf ein NbSe ₂ -Substrat	196
9.9	Verlauf der normierten PES-Intensitäten, der <i>Cd 3d_{5/2}</i> -Bindungsenergie sowie der Austrittsarbeit bei der schrittweisen Cd-Abscheidung auf NbSe ₂	197
9.10	Schematische Darstellung der Cd-Interkalation in ein NbSe ₂ -Wirtsgitter	198
9.11	<i>Se 3d</i> -Differenzspektren bei der Cd-Deposition auf ein NbSe ₂ -Substrat	199
9.12	UP-Spektren bei der schrittweisen Cd-Deposition auf ein NbSe ₂ -Substrat	200
9.13	Unter verschiedenen Winkeln aufgenommene UP-Spektren der <i>Cd 4d</i> -Emission bei der schrittweisen Cd-Abscheidung auf ein NbSe ₂ -Substrat	202
9.14	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V ₂ O ₅ -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	204
9.15	UP-Spektren und Austrittsarbeitsverlauf bei der schrittweisen V ₂ O ₅ -Abscheidung auf CdTe	204

9.16	SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V_2O_5 -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	206
9.17	Anpassungen einiger $Te\ 4d$ -Emissionslinien sowie ein exemplarisches $Cd\ 4d$ -Differenzspektrum im Verlauf der sukzessiven V_2O_5 -Deposition auf CdTe	207
9.18	Schematischer Schichtaufbau des CdTe/ V_2O_5 -Kontaktes	208
9.19	SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen $LiCoO_2$ -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat	210
9.20	Schematischer Schichtaufbau des CdTe/ $LiCoO_2$ -Kontaktes	211
10.1	Idealisiertes Bandenergiediagramm der p/i/n-Struktur mit ZnTe als p-Fenstermaterial	221
11.1	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Pt-Deposition auf CdTe	223
11.2	XP-Spektren und der daraus resultierende Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau im Verlauf der schrittweisen Cu-Deposition auf CdTe	224
11.3	UP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Cu-Deposition auf CdTe	224
11.4	$Cd\ 3d_{5/2}$ -Differenzspektrum, zugehörige Anpassung sowie der Verlauf der Austrittsarbeit bei schrittweisen Cu-Deposition auf CdTe	225
11.5	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Ti-Deposition auf CdTe	225
11.6	Exemplarische $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Anpassungen bei der schrittweisen Ti-Abscheidung auf CdTe	226
11.7	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen Sb-Deposition auf CdTe	226
11.8	Verlauf der normierten PES-Intensitäten, sowie verschiedene $Sb\ 3d_{5/2}$ -Differenzspektren mit den resultierenden Anpassungen bei der schrittweisen Sb-Abscheidung auf CdTe	227
11.9	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei 200°C	227
11.10	UP-Spektren und Austrittsarbetsänderung im Verlauf der schrittweisen V-Deposition auf CdTe bei 200°C	228
11.11	XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Deposition auf ZnTe	228
11.12	Normierte PES-Intensitäten im Verlauf der schrittweisen Abscheidung einer CdTe-Schicht auf ZnTe	229
11.13	$Cd\ 3d_{5/2}$ - und $Zn\ 2p_{3/2}$ -Bindungsenergien sowie die resultierende Bindungsenergiendifferenz bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ZnTe	229
11.14	UP-Spektren und Austrittsarbetsverlauf bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ZnTe	230
11.15	SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein V_2O_5 -Substrat	230
11.16	SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf ein $LiCoO_2$ -Substrat	231
11.17	SXP-Spektren im Verlauf der schrittweisen $LiCoO_2$ -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat bei 200°C	231
11.18	XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein VSe_2 -Substrat	232
11.19	Anpassung der jeweiligen $Te\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf VSe_2	232
11.20	Anpassung der jeweiligen $Cd\ 3d_{5/2}$ -Emissionslinie nach unterschiedlichen CdTe-Aufdampfschritten auf VSe_2	233

11.21	Verlauf der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien, der normierten $Te\ 3d$ - und $Se\ 3d$ -Intensitäten sowie des $Te\ 3d_{5/2} / Cd\ 3d_{5/2}$ -Intensitätsverhältnisses bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf VSe_2	233
11.22	XP-Spektren bei der schrittweisen CdTe-Deposition auf ein $TiSe_2$ -Substrat	234
11.23	Verlauf der $Te\ 3d_{5/2}$ - und $Cd\ 3d_{5/2}$ -Bindungsenergien bei der schrittweisen CdTe-Abscheidung auf $TiSe_2$ sowie die $Te\ 3d$ -Emission mit Anpassung nach einer Depositionszeit von 1 min	234

Tabellen

3.1	Leistungsdaten unterschiedlicher Solarzellentypen	34
7.1	Thermodynamische Daten zur Abschätzung der Reaktivität unterschiedlicher CdTe/Metall-Grenzflächen	114
7.2	Lage des Fermi-niveaus unterschiedlich präparierter CdTe-Oberflächen . . .	115
7.3	Übersicht über die Grenzflächeneigenschaften der untersuchten CdTe/Metall-Kontakte	138
7.4	Abhängigkeit der resultierenden Barrierenhöhe von der Art der Grenzflächenbildung bzw. den Präparationsbedingungen	144
9.1	Wichtige elektronische Kenngrößen unterschiedlicher TMDC/CdTe-Kontakte	195
10.1	Überblick über die chemischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Kontakte: Schematischer Schichtaufbau und Bandanpassung . .	214

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbole

ρ	Ladungsdichte
ε	statische Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
φ	elektrostatistisches Potenzial
E_F	Lage des Fermi-niveaus
E_{LBM}	Lage des Leitungsbandminimums
E_{VBM}	Lage des Valenzbandmaximums
E_{vak}	Lage des Vakuumniveaus
W	Breite der Raumladungszone
V_d	Diffusionsspannung
$-eN_A$	Konzentration ionisierter Akzeptoren
eN_D	Konzentration ionisierter Donatoren
q	Elementarladung
$\Phi_B(n/p)$	Barrierrhöhe für Elektronen bzw. Löcher
$eV_d(p/n)$	Bandverbiegung eines p- bzw. n-Halbleiters
ΔE_{VB}	Valenzbanddiskontinuität
ΔE_{LB}	Leitungsbanddiskontinuität
ΔE_{vak}	Grenzflächendipol
I	Ionisierungsenergie
χ	Elektronenaffinität
Φ	Austrittsarbeit
δ	Dipolpotenzial
E_g	Bandlücke des Halbleiters
S	Grenzflächenindex
Q_{RLZ}	Ladung der ionisierten Dotieratome in der Raumladungszone
Q_{OF}	Ladung der Oberflächenzustände
Q_{GF}	Ladung der Grenzflächenzustände
Q_M	Ladung am Metall
E_{CNL}	Ladungsneutralitätsniveau

d_i	Schichtdicke des Isolators
N_{GF}	Grenzflächenzustandsdichte
ΔX	Elektronegativitätsdifferenz
j_{th}	thermischer Emissionsstrom
A^*	effektive Richardsonkonstante
m_e	Masse des freien Elektrons
m^*	effektive Masse des Ladungsträgers
V	äußere Spannung
A	Diodenqualitätsfaktor
j_{tu}	Tunnelstromdichte
T	Tunnelwahrscheinlichkeit
ν_R	Richardson-Geschwindigkeit
$E_{F,n}$	Ferminiveau der Elektronen
$E_{F,p}$	Ferminiveau der Löcher
j_d	Dunkelstromdichte
j_{ges}	Gesamtstromdichte einer beleuchteten Solarzelle
j_{ph}	Photostromdichte
j_0	Sperrsättigungsstromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
I_{sc}	Kurzschlussstrom
V_{oc}	offene Klemmspannung (= Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus)
R_s	Serienwiderstand
R_p	Parallelwiderstand
R_L	Lastwiderstand
$h\nu$	Anregungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
λ_e	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen
E_B	Bindungsenergie bezüglich des Ferminiveaus
E_B^{VBM}	Bindungsenergie bezüglich des Valenzbandmaximums
λ	Wellenlänge
K_s	Scherrer-Konstante
ΔH_f^0	Bildungsenthalpie
ΔH_{sol}	Lösungsenthalpie
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
ΔH_f^0	Bildungsenthalpie
ΔH_{sol}	Lösungsenthalpie
ΔE_{SB}	Spin-Bahn-Aufspaltung einer Photoemissionslinie
n	Flächendichte der Adsorbatatome
n_0	Flächendichte einer Monolage

μ	zur Oberfläche senkrechte Komponente des Dipolmoments
μ_0	statisches Dipolmoment
μ_{pol}	Polarisationsdipolmoment
Θ	Bedeckungsgrad der Oberfläche
ΔG_m	Enthalpiedifferenz zwischen einem Atom in einer Metallbindung und dem im interkalierten Zustand
ΔG_{ion}	ionischer Anteil der freien Enthalpie bei der Interkalation
$\Delta G_{elektron}$	elektronischer Anteil der freien Enthalpie bei der Interkalation

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie (auger electron spectroscopy)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AM	air mass
a-Si	amorphe Si-Solarzelle
BSE	Rückstreuungselektronen (backscattered electrons)
CBD	chemische Badabscheidung (chemical bath deposition)
CHA	konzentrischer Halbkugel-Analysator (concentric hemispherical analyser)
CIGS	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ - Solarzelle
c-Si	einkristalline Silizium-Solarzelle
CSS	close-spaced-sublimation
CTO	Cadmium-Zinn-Oxid (cadmium tin oxide, Cd ₂ SnO ₄)
CV	Kapazitäts-Spannungs-Messung
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
CVT	chemischer Gasphasentransport (chemical vapor transport)
DOS	elektronische Zustandsdichte (density of states)
EDC	Energieverteilungskurve (energy distribution curve)
EDS	energie dispersives Spektrometer
EFM	elektrostatische Kraftmikroskopie (electrostatic force microscopy)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FEG	Feldemissionskathode (field emission gun)
FWHM	halbe Halbwertsbreite (full-width at half maximum)
GIXRD	Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (grazing incidence XRD)
HL	Halbleiter
HREM	hochauflösende REM
HT	Hochtemperatur (high temperature)
IS	Impedanz-Spektroskopie
ITO	Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide)
IV	Strom-Spannungs-Messung
LEED	elastische Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction)
LT	Tieftemperatur (low temperature)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy)
MIGS	metallinduzierte Bandlücken Zustände (metal induced gap states)
MOCVD	metallorganische CVD
multi-Si	multikristalline Si-Solarzelle
NP-Ätze	Ätzlösung bestehend aus Salpeter- und Phosphorsäure sowie Wasser (nitric-phosphoric acid)
NREL	National Renewable Energy Laboratory, USA
PEEM	Photoelektronen-Emissionsmikroskopie (photoelectron emission microscopy)

PES	Photoelektronenspektroskopie (photoelectron spectroscopy)
PID	Abkürzung in der Regelungstechnik für proportional, integral und differenzial
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition)
RBM	Modell der starren Bänder (rigid band model)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHEED	elastische Beugung hochenergetischer Elektronen (reflection high energy electron diffraction)
RT	Raumtemperatur (room temperature)
SCLS	bindungsenergetische Verschiebung der Oberflächenkomponente (surface core level shift)
SE	Sekundärelektronen (secondary electrons)
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
STM	Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy)
SXPS	durch Synchrotronstrahlung angeregte XPS
TCO	transparent leitendes Oxid (transparent conducting oxide)
Te ⁰	elementares Tellur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy)
TMDC	Übergangsmetalldichalkogenid (transition metal dichalcogenide)
UHV	Ultrahochvakuum
μ c-Si	mikrokristalline Si-Solarzelle
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (ultraviolet PES)
VIGS	virtuelle Bandlückenzustände (virtual gap states)
WDS	wellenlängendispersives Spektrometer
XPD	Röntgenphotoelektronenbeugung (x-ray photoelectron diffraction)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray PES)
XRD	Röntgenbeugung (x-ray diffraction)
XRR	Röntgenreflektometrie (x-ray reflectometry)

Worte des Dankes

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei

Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die interessante Aufgabenstellung und die ständige Unterstützung während der Zeit in seiner Arbeitsgruppe,

meinen beiden Betreuern PD Dr. Andreas Klein und Dr. Andreas Thißen für deren Engagement, Diskussionsbereitschaft und Anregungen rund um Halbleiter, Spektroskopie und sonstige wissenschaftliche, aber auch nicht wissenschaftliche Fragestellungen,

meinem Kommilitonen und Freund Frank Säuberlich fürs Korrekturlesen,

Dr. Jochen Fritsche, Ulrich Weiler und Bettina Späth für die großartige Zusammenarbeit im Rahmen des CdTe-Projekts,

Dr. Thomas Mayer, Dr. Francisco Javier Fernández-Madrigal, Dr. Ralf Hunger, Dr. Martin Beerbom, Dr. Qi-Hui Wu und David Ensling für die gemeinsamen Messzeiten am Berliner Synchrotron BESSY II,

Dr. Joachim Brötz, Dr. Stefan Flege und Brunhilde Thybusch für die Möglichkeit der Durchführung von XRD-, SIMS- und ESMA-Messungen,

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Fachgebiets Oberflächenforschung für die vielseitige Hilfsbereitschaft und das tolle Arbeitsklima,

meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir immer zur Seite standen

und natürlich meiner Freundin Sabine für ihre unermüdliche Unterstützung in allen Dingen!

Lebenslauf

Daniel Kraft

Wohnfelder Str. 2

35327 Ulrichstein-Bobenhausen

13.11.1974	geboren in Gießen
1981-1985	Grundschule Oberes Ohmtal
1985-1991	Gesamtschule Mücke
1991-1994	Laubach Kolleg der EKHN Erlangter Abschluss: Abitur
1994-1995	Wehrdienst in Siegburg
01.10.1995	Beginn des Studiums der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt
30.09.1997	Vordiplom
16.06.2000	Abschluss des Studiums als Dipl. Ing. Materialwissenschaft Thema der Diplomarbeit angefertigt im Fachgebiet Strukturforschung unter Betreuung von Prof. Dr. H. Fuess: „Untersuchung von Phasenübergängen in der Mischkristallreihe (Co,Mn) ₄ Nb ₂ O ₉ “
seit 01.07.2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. W. Jaegermann

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Characterization of Tellurium Layers for Back Contact Formation on Close to Technology Treated CdTe Surfaces

D. Kraft, A. Thißen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein and W. Jaegermann
Journal of Applied Physics **94**, 3589-3598 (2003)

Alternative Back Contacts for CdTe Solar Cells: A Photoemission Study of the VSe₂/CdTe and TiSe₂/CdTe Interface Formation

D. Kraft, U. Weiler, A. Thißen, Y. Tamm, A. Klein and W. Jaegermann
Thin Solid Films **431/432**, 382-386 (2003)

Chemical and Electronic Properties of CdTe/Sb₂Te₃/Metal Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy

D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Materials Research Society Symposium Proceedings **763**, B 3.3 (2003)

Chemical and Electronic Properties of CdTe/Sb₂Te₃/Metal Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy

D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003)

Utilization of Sputter Depth-Profiling for the Determination of Band Alignment at Polycrystalline CdTe/CdS Heterointerfaces

J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann
Applied Physics Letters **81**, 2297 (2002)

Band Energy Diagram of CdTe Thin Film Solar Cells

J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann
Thin Solid Films **403-404**, 252 (2002)

Electronic Properties of Chemically Etched CdTe Thin Films: Role of Te for Back Contact Formation

D. Kraft, A. Thißen, M. Campo, M. Beerbom, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann
Materials Research Society Symposium Proceedings **668**, H 7.5 (2001)

Interface Engineering of Chalcogenide Semiconductors in Thin Film Solar Cells: CdTe as an Example

J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, Th. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann
Materials Research Society Symposium Proceedings **668**, H 6.6 (2001)

Konferenzbeiträge

Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, 2003

„Chemical and Electronic Properties of CdTe/Sb₂Te₃/Metal Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy“

D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann

3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003

„Chemical and Electronic Properties of CdTe/Sb₂Te₃/Metal Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy“

D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann

Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 2003

„Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von V/Sb₂Te₃/CdTe als Rückkontaktsystem für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle“

D. Kraft, B. Späth, A. Klein, A. Thißen und W. Jaegermann

Quantsol-Workshop, Bad Gastein, 2003

„Back Contact Formation on CdTe Based Thin Film Solar Cells“

A. Thißen, D. Kraft, A. Klein and W. Jaegermann

Spring Meeting of the European Materials Research Society, Strassburg, 2002

„Alternative Back Contacts for CdTe Solar Cells: A Photoemission Study of the VSe₂/CdTe and TiSe₂/CdTe Interface Formation“

D. Kraft, U. Weiler, A. Thißen, Y. Tomm, A. Klein and W. Jaegermann

17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, 2001

„Interfaces of CdTe Thin Film Solar Cells“

J. Fritsche, D. Kraft, T. Schulmeyer, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann

NATO Advanced Study Institute, „Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies“, Kaunas, Litauen, 2001

„Back Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells“

D. Kraft, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann

European Materials Research Society, Strassburg, 2001

„Band Energy Diagram of CdTe Thin Film Solar Cells“

J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann

Materials Research Society, San Francisco, 2001

„Electronic Properties of Chemically Etched CdTe Thin Films: Role of Te for Back Contact Formation“

D. Kraft, A. Thißen, M. Campo, M. Beerbom, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann

„Interface Engineering of Chalcogenide Semiconductors in Thin Film Solar Cells: CdTe as an Example“

J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, Th. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg, 2001

„Elektronische Eigenschaften nasschemisch geätzter CdTe-Schichten: Einfluss von Te auf den Rückkontakt“

D. Kraft, R. Wendt, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein und W. Jaegermann

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Daniel Kraft

Darmstadt, den 17. März 2004

